Lumineszenzfähige Aluminiumoxyde und ihre kristallochemischen Beziehungen zu den natürlichen und synthetischen Edelsteinen vom Korundtypus und deren Färbungen

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

genehmigt von der

Philosophischen Fakultät der

Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin

von

Heinz Lüders

aus Berlin-Schöneberg

Tag der mündlichen Prüfung: 14. Februar 1935

Tag der Promotion: 10. Mai 1935

1935

Druck: Triltsch & Huther, Berlin

189

Referenten: Prof. Dr. E. Tiede

Prof. Dr. W. Schlenk

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Inhalt.

Seite

A. Einleitung 5
B. Lumineszenzfähige Aluminiumoxyde und ihre kristallochemischen Beziehungen zu den natürlichen und synthetischen Edelsteinen vom Korundtypus und deren Färbungen 8
I. Das Aluminiumoxyd und die mit α-Al_2O_3 isomorphen Sesquioxyde 8
1. Kristallformen und Herstellungsbedingungen 8
2. Reinigung und Darstellung 9
II. Die durch Einlagerung isomorpher Sesquioxyde bedingte Lumineszenz des Aluminiumoxyds 13
1. Chemische Präparationsbedingungen 13
2. Physikalische Untersuchung 19
3. Lumineszenz und Gitterbau 25
III. Die durch Einlagerung isomorpher Sesquioxyde bedingte Färbung des Aluminiumoxyds (Vergleich mit den Edelsteinen der Korundreihe) 30
1. Allgemeiner Teil 30
2. Spezieller Teil 35
C. Zusammenfassung 51
Literaturverzeichnis 54

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544314_0092

A. Einleitung.

Nach den bekannten Lenard'schen Arbeiten (1) besteht ein lumineszenzfähiges System — der sog. „Phosphor", auch „Leuchtstein" genannt — aus einem Grundmaterial und einer aktivierenden Substanz. Als Grundmaterialien kommen hauptsächlich die Sulfide und Oxyde der zweiten Gruppe des periodischen Systems in Frage. Doch ist im Laufe der letzten Jahrzehnte von E. Tiede und seinen Schülern gezeigt worden, daß auch viele andere Sulfide, Oxyde und Nitride als geeignete Grundsubstanzen lumineszenzfähiger Systeme dienen können. Die — zur Ausbildung des Lumineszenzeffektes unbedingt notwendige — aktivierende Substanz besteht meistens aus Metallspuren, die oft schon in geringsten Konzentrationen (10^{-4}%) „phosphorogen" sind.

Über den Bau eines lumineszenzfähigen Systems war man sich lange Zeit nicht einig, bis von Tiede und Schleede — zuerst am Zinksulfid — bewiesen wurde (2), daß das Leuchten des „Phosphors" an kristalline Beschaffenheit des Grundmaterials gebunden ist. Später konnte durch röntgenographische Strukturaufnahmen belegt werden, daß die Lumineszenzfähigkeit eines bereits aktivierten Systems erst mit der Ausbildung kristalliner Struktur der Grundsubstanz beginnt.

Der Einlagerungszustand der aktivierenden Substanz in das kristalline Grundmaterial konnte dagegen nicht zweifelsfrei geklärt werden; die Auffassungen bewegten sich zunächst auf rein spekulativer Grundlage. Besonders erwähnenswert ist die Smekal'sche Theorie, die annimmt, daß das aktivierende Metall an den sogenannten Fehl- oder Lockerstellen des Realkristalls eingelagert zu denken ist.

Zu dem Problem des Einbaues der aktivierenden Substanz in das Grundmaterial Stellung zu nehmen, waren jedoch E. Tiede und R. Piwonka (3) im Verlaufe einer Untersuchung über die Lumineszenzfähigkeit des Aluminiumoxyds gezwungen. Unerwartet hatte sich herausgestellt, daß mehrere von ihnen gefundene durch verschiedene Metalle aktivierte Aluminiumoxydphosphore stark voneinander abweichende Lumineszenzeigenschaften besaßen. Diese neuen leuchtfähigen Aluminiumoxyde ließen sich zwanglos in zwei Gruppen ordnen. Die eine Gruppe schloß sich in ihrem physikalischen Verhalten eng den bekannten Lenard phosphoren an, während die andere Reihe — ihren Eigenschaften nach — sich mehr einem seit langem bekannten, häufig untersuchten Lumineszenzsystem, dem mit

Chrom aktivierten Al_2O_3, näherte, einem System, das in makroskopischen Kristallen offenbar mit dem bekannten Edelstein „Rubin" identisch war.

Das abweichende Verhalten des Rubins gegenüber den Lenard-phosphoren liegt besonders in dem Fehlen der eigentlichen „Phosphoreszenz" (d. i. Leuchten nach der Erregung). Kathodenstrahlen oder Ultraviolettlicht bringen das mit Chrom aktivierte Aluminiumoxyd wohl zu lebhaftem Aufleuchten („Fluoreszenz", d. i. Leuchten während der Erregung), mit dem Aufhören der erregenden Strahlung bricht jedoch der Lumineszenzeffekt fast augenblicklich ab. — Die spektrale Zerlegung des roten Rubinfluoreszenzlichtes zeigt neben relativ schmalen Banden auch einfache Linien — ein Phänomen, das man sonst nur noch bei den mit seltenen Erden aktivierten Phosphoren findet. Auch ist der Rubin „durchgehend", das heißt bei allen Temperaturen erregbar, während bei den Lenard phosphoren in gewissen Temperaturgebieten mangels geeigneter Banden kein Leuchten stattfindet.

Von den vier neuen von Tiede und Piwonka gefundenen lumineszenzfähigen Aluminiumoxydpräparaten schließen sich die durch Platin und Mangan aktivierten Aluminiumoxyde mit ihrem langanhaltenden Nachleuchten und ihren breiten Banden den Lenard phosphoren an. Die mit Rhodium und Titan aktivierten Aluminiumoxyde (das Titanpräparat war nicht genauer untersucht worden) sind dagegen — der fehlenden Phosphoreszenz, der schmalen Bandenform und der durchgehenden Erregbarkeit zufolge — unbedingt dem Rubintypus hinzuzurechnen.

Hervorzuheben ist, daß der Unterschied in den Lumineszenzeffekten nicht etwa durch verschiedene Modifikationen des (kristallinen) Grundmaterials hervorgerufen wird, wie es z. B. beim regulär und beim hexagonal kristallisierenden Zinksulfid zu beobachten ist, denn, wie bewiesen wurde, ist nur die trigonal kristallisierende α-Form des Aluminiumoxyds leuchtfähig — die Gitterstruktur nämlich, die auch im natürlichen Rubin vorliegt. Dieses Ergebnis konnte auch von Deutschbein (4) in einer von Tomaschek angeregten Arbeit über Chromphosphore, wie auch in der vorliegenden Arbeit bestätigt werden.

Die Erklärung des verschiedenen Verhaltens des Chrom- und des Rhodiumpräparates gegenüber dem Platin- und Manganphosphor ist darin zu suchen, daß diese ersteren Elemente in Form ihrer Sesquioxyde isomorph — als Mischkristall — in das Gitter des

α-Aluminiumoxyds („Korundgitter") eingelagert sind. Beim Chrompräparat (Rubin) ist diese Anschauung schon öfter vertreten worden; zwar nicht auf Grund der Lumineszenz, wohl aber als Folgerung mineralogischer Tatsachen, so z. B. von K l e m m (5). Nach den bekannten kristallochemischen Arbeiten von V. M. G o l d s c h m i d t über die Isomorphie der Sesquioxyde (6) sind aber außer dem Aluminiumoxyd, dem Chromsesquioxyd und dem Rhodiumsesquioxyd noch die Sesquioxyde des Titans, Vanadins, Eisens und Galliums im Korundgitter kristallisierbar. Es war also Aufgabe dieser Arbeit — wenn die Behauptung des isomorphen Einbaues des Chroms und des Rhodiums in das Gitter des Aluminiumoxyds (Korundgitter) gerechtfertigt sein sollte —, zu versuchen, ob die übrigen in Korundstruktur kristallisierbaren Sesquioxyde in isomorpher Einlagerung ebenfalls leuchtfähige Systeme vom Typus des Chrom- und des Rhodiumpräparates zu liefern imstande sind. Vorausgeschickt sei, daß uns dies vollauf gelungen ist, jedoch war darauf zu achten, daß bei der Präparation diese Elemente wirklich in Form ihrer Sesquioxyde erhalten wurden, sonst blieb die „phosphorogene" Wirkung aus. Auch die Darstellung des Chrom- und des Rhodiumpräparates wurde unter dem Gesichtspunkt des isomorphen Einbaues wiederholt. Darüber hinaus gelang es, das Titan in einer zweiten, nichtisomorphen Form als Titansäure (TiO_2) in das Aluminiumoxydgitter einzulagern, wobei nun ein lumineszenzfähiges System nicht von dem Typus der isomorphen Einlagerung, wohl aber von dem Typus des Platin- und des Manganpräparates — eines L e n a r d phosphors — erhalten wurde. Entscheidendes Gewicht legten wir besonders der physikalisch-optischen Untersuchung unserer neu hergestellten Präparate in den Fragen der Fluoreszenz und der Phosphoreszenz bei.

Ähnlich wie das mit Chrom aktivierte Aluminiumoxyd mit dem Rubin identisch ist und das Chromoxyd die rote Färbung des Rubins verursacht, so lag der Gedanke nahe, daß unsere neu hergestellten leuchtfähigen Mischkristalle evtl. mit den anderen Edelsteinen der Korundreihe, wie Saphir usw. übereinstimmen konnten und daß diese Sesquioxyde für die Farbe dieser Steine verantwortlich zu machen sind. Diese Vermutung erschien gerechtfertigt, da die in natürlichen wie in synthetischen Korundedelsteinen spurenweise gefundenen Oxyde größtenteils die im Korundgitter kristallisierenden Sesquioxyde sind. Zu einem Vergleich unserer Präparate mit den Edelsteinen der Korundreihe war es nötig, die in Pulverform vorliegenden leuchtfähigen Mischkristallpräparate nach Art der

Verneuil'schen Synthese zu größeren Kristallen zusammenzuschmelzen. Die Verneuil'sche Methode versagte jedoch gerade bei den wichtigsten Präparaten, während die vor Jahren von Tiede angegebene Schmelzung mittels Kathodenstrahlenenergie uns diese Schwierigkeiten überwinden ließ und auch bei diesen Präparaten zu zufriedenstellenden Ergebnissen führte. Unsere Überlegungen erwiesen sich im Experiment als richtig, und die Resultate konnten schließlich für interessante Fragen des Kristallbaues und der Edelsteinfärbung ausgewertet werden.

B. Lumineszenzfähige Aluminiumoxyde und ihre kristallochemischen Beziehungen zu den natürlichen und synthetischen Edelsteinen vom Korundtypus und deren Färbungen.

I. Das Aluminiumoxyd und die mit α-Al_2O_3 isomorphen Sesquioxyde.

1. Kristallformen und Herstellungsbedingungen.

Das Aluminiumoxyd existiert in drei Modifikationen: der α-, β- und γ-Form. Lumineszenzfähig ist — wie erwähnt — nur die α-Form, der Korund. Die durch Glühen von Ammoniumalaun, Aluminiumsulfat oder Aluminiumhydroxyd leicht erhältliche regulär kristallisierende γ-Modifikation ist etwa von 800° bis 1000° stabil und wandelt sich oberhalb 1000° irreversibel in die ditrigonal kristallisierende Korundform um. Praktisch brauchbar wird jedoch die Umwandlungsgeschwindigkeit erst oberhalb 1200°, was bei der Darstellung unserer Präparate zu beachten war. Da dieser Übergang mit einer starken Gitterschrumpfung verbunden ist (Spez. Gewicht des γ-Aluminiumoxyds = 3,4 ,des α-Al_2O_3 = 4,0), läßt sich die vollzogene Umwandlung äußerlich an der auftretenden Volumenverminderung des geglühten Pulvers leicht erkennen.

Das Stabilitätsgebiet der nur schwer darstellbaren und unbeständigen β-Form liegt oberhalb 1500°. Diese von amerikanischen Forschern erhaltene Modifikation (7) konnte bisher nur in unreiner Form erhalten werden, daher sind die kristallographischen Daten noch nicht zweifelsfrei festgelegt.

In makrokristalliner reinerer Form bildet die α-Modifikation die bekannten Edelsteine der Korundreihe (Rubin, Saphir usw.), die, wie bereits bemerkt, ihre Färbung Spuren von Fremdelementen, die

wahrscheinlich in Form ihrer Oxyde vorliegen, verdanken. Die so glänzend gelungene Synthese des „Edelkorund" führt auch zur α-Form des Aluminiumoxyds, sodaß Natur- und Kunstprodukt identisch sind.

Die kristallographischen Verhältnisse der übrigen im Korundgitter kristallisierenden Sesquioxyde sind einfacher als die des Aluminiumoxyds. Dem Korund am ähnlichsten ist das ebenfalls weiße Galliumsesquioxyd, nur liegt der Umwandlungspunkt der α- in die β-Form um etwa 1000° tiefer als beim Aluminiumoxyd, bei etwa 550 bis 600°. Eine γ-Modifikation ist nicht bekannt. Interessanterweise läßt sich die α-Form des Galliumsesquioxyds — genau wie der Korund — durch das isomorphe Chromoxyd zu einem lumineszenzfähigen System aktivieren, dessen Emission der des Rubins ähnlich ist, wie eine alte Untersuchung Lecoq de Boisbaudrans (8) ergeben hat. Das Galliumsesquioxyd diente hierbei als Grundmaterial, bei unserer Untersuchung dagegen als aktivierende Substanz. Es ist nicht ausgeschlossen, daß auch die übrigen im Korundgitter kristallisierenden Sesquioxyde das α-Ga_2O_3 zu leuchtfähigen Systemen aktivieren.

Das Eisensesquioxyd existiert ebenfalls in einer α-Form (Korundgitter), einer β-Form und einer, wie γ-Aluminiumoxyd, regulär kristallisierenden γ-Form. Natürliches Eisensesquioxyd (α-Form, sogenannter Eisenglanz) soll nach Pochettino (9) grüne Kathodofluoreszenz aufweisen (vielleicht Aktivierung durch isomorph eingelagerte Sesquioxyde!).

Die übrigen im Korundgitter kristallisierenden Sesquioxyde des Ti, V, Cr und Rh sind nur in der α-Form bekannt. — Auf die kristallographischen Verhältnisse wird bei den einzelnen Mischkristallpräparaten noch genauer einzugehen sein.

2. Reinigung und Darstellung.

Da bei lumineszenzfähigen Systemen die aktivierenden Substanzen nur in geringsten Konzentrationen wirksam sind (10^{-1} bis 10^{-4}% des Grundmaterials), und außerdem Spuren anderer Elemente die Lumineszenz stark beeinflussen oder gar, wie kleinste Mengen von Eisen, im allgemeinen jegliche Ausbildung der Lumineszenz verhindern, so ist bei der Darstellung, wenn Erfolg beschieden sein soll, größte Sorgfalt auf absolute Reinheit aller Ausgangsmaterialien zu legen. Auch muß geeignetes Gefäßmaterial zur Herstellung der Präparate besonders kritisch ausgesucht werden. Metallische Gefäße oder auch nur solche, die Metallteile besitzen, sind selbstverständlich

unbrauchbar. Für Arbeiten bei tieferen Temperaturen kommen Glas (Bechergläser, Röhren, Spatel usw.) in Betracht, bei höheren Temperaturen Porzellan, Quarz oder Bergkristall (Röhren, Tiegel und Schiffchen). Die Gefäßmaterialien wurden vor den Versuchen durch mehrfaches Auskochen mit Königswasser weitgehend von Metallspuren befreit. Da das destillierte Wasser ebenfalls winzige Metallmengen enthält, wurde es in einer ganz aus Glas bestehenden Apparatur noch einmal destilliert. Für alle Zwecke, auch zur Gefäßreinigung, wurde ausschließlich dieses doppelt destillierte Wasser verwendet. Die zur Herstellung der Präparate benötigte Schwefel-, Salpeter- und Salzsäure sowie Ammoniak und Alkohol wurden ebenfalls vor der Benutzung in einer ähnlichen kleineren Apparatur destilliert.

a) **Ammoniumalaun, γ-Aluminiumoxyd, α-Aluminiumoxyd.**

Als Ausgangsmaterial diente einmal umkristallisierter, eisenfreier Ammoniumalaun (Schering-Kahlbaum), der in Wasser gelöst, mit reinster Natronlauge gefällt und durch weiteres Zugeben von Lauge bis auf einen geringen Rest wieder aufgelöst wurde. Die klare, abgegossene Lösung wurde dann mit Chlor aus umkristallisiertem Permanganat und reinster Salzsäure bis zum Ausfallen des Hydroxyds behandelt. Es empfiehlt sich (namentlich bei Verarbeitung großer Alaunmengen), die Chlorbehandlung noch einige Stunden nach dem Ausfallen des Hydroxyds fortzusetzen, bis die überstehende Lösung grünliche Farbe angenommen hat. Chrom als Verunreinigung des Ausgangsalauns befindet sich nun als Chromat in der Lösung und kann durch vielfaches Dekantieren mit siedendem Wasser leicht von dem ausgefallenen Aluminiumhydroxyd abgetrennt werden. Das so bis zur Chlor- und Sulfatfreiheit durch Dekantieren gewaschene Hydroxyd wurde in reinster destillierter Schwefelsäure gelöst und mit Ammoniumsulfat (Schering-Kahlbaum, m. Garantieschein) wieder in Alaun übergeführt. Die heiße Alaunlösung wurde bis zur Übersättigung in einer Kristallisierschale stehen gelassen, mit einem Glasstab ein kurzer Strich auf dem Boden gezogen und die Schale 24 Stunden sich überlassen. Es scheidet sich so der Alaun in losen Oktaedern von etwa 3 mm Kantenlänge ab, die sich mühelos auf einer Porzellannutsche ohne Filter sammeln und waschen lassen. Es konnten 400 g Alaun und mehr auf einmal verarbeitet werden (Ausbeute 25 %).

Zur Überführung in γ-Aluminiumoxyd wurden je 10 g Alaun im Tiegelofen (Quarztiegel) eine Stunde auf 900° erhitzt. Die ersten

Portionen wurden verworfen. Es entsteht etwa 1 g voluminöses Oxyd. Durch Glühen bei 1300° im Silitstabofen (Porzellanrohr, Bergkristallschiffchen) konnte schließlich die γ-Form in die Korundform umgewandelt werden. Die ersten Glühportionen wurden wiederum nicht benutzt. Der gegen das voluminöse γ-Oxyd spezifisch schwere Korund zeigte selbst bei der empfindlichen Prüfung unter Kathodenstrahlen keine nennenswerte Lumineszenz mehr.

b) Titansäure und Titansesquioxyd.

Zur Darstellung des Sesquioxyds wurde Titansäure (Riedel-de Haën, puriss. anhydr.) nach Friedel und Guerin (10) in mit Titantetrachlorid beladenem Wasserstoff bei 1000° eine Stunde behandelt. In der Hauptmenge resultierte ein blauviolettes, kristallinisches Pulver, das beim Glühen an der Luft um 4% an Gewicht zunahm, während die Theorie für den Übergang $Ti_2O_3 \rightarrow TiO_2$ 11,1% Glühzunahme erfordert.

In geringer Menge fand sich außerdem — namentlich an der dem Gasstrom zugekehrten Seite — im Schiffchen ein violetter bis bronzeglänzender, Glas mit Leichtigkeit ritzender Kristallanflug. Die Kristalle konnten leider nicht analysiert werden, da die einzig mögliche Analysenmethode — die Bestimmung der Glühzunahme an der Luft — größere Substanzmengen voraussetzt.

Auf Grund dieser stets nicht stimmenden analytischen Daten ist von vielen Autoren die Titansesquioxydbildung nach dem Friedel-Guerinschen Verfahren angezweifelt worden, doch ist in den letzten Jahren durch röntgenographische Strukturbestimmungen der einwandfreie Beweis erbracht worden, daß das nach diesem Verfahren entstehende niedere Titanoxyd, insbesondere der stets auftretende Kristallanflug Korundstruktur besitzt, also das mit α-Aluminiumoxyd isomorphe Titansesquioxyd sein muß. Der Kristallanflug ist anscheinend reines Sesquioxyd, das sich nur aus der Gasphase aus dem Titantetrachlorid gebildet haben kann. Das blauviolette Kristallpulver im Schiffchen ist wohl ein Gemisch von Titansesquioxyd mit Titansäure oder niederen Titanoxyden; denn es entsteht bei der Titansäurereduktion ohne Titantetrachloridzusatz stets Wasser, bei der Reduktion mit Titantetrachloridzusatz wird dagegen kein Wasser sondern nur Chlorwasserstoff erhalten. Im letzteren Falle zersetzt also das bei der Titansäurereduktion gebildete Wasser sofort einen Teil des $TiCl_4$ unter Rückbildung von TiO_2. Dieses wiederholt sich dauernd bis zum Ende des Versuchs. Es wird also selbst im End-

produkt noch eine gewisse Menge Titansäure vorhanden sein; die Analyse kann daher niemals reines Titansesquioxyd im Schiffchen anzeigen.

c) **Vanadinsäure (Vanadiumpentoxyd) und Vanadiumsesquioxyd.**

V_2O_5 (Schering-Kahlbaum, D.A.B. 6) wird durch Wasserstoff in der Glühhitze leicht zum Sesquioxyd reduziert. V. M. Goldschmidt hat eine Reaktionstemperatur von 900° angegeben. Unser bei 900° erhaltenes Sesquioxyd war ein feines braunschwarzes Pulver, dessen Glühzunahme an der Luft 21,2% betrug (Theorie: 21,3%). Für unsere Versuche war aber eine Reaktionstemperatur von 1300° erforderlich, da, wie wir noch sehen werden, das mit α-Aluminiumoxyd isomorphe Vanadiumsesquioxyd erst oberhalb 1250° in das Gitter des Korunds eingelagert wird. Das von uns bei 1300° hergestellte Sesquioxyd war mit dem bei 900° gewonnenen identisch. Oberhalb 1500° zerfällt Vanadinsäure bereits an der Luft quantitativ in das Sesquioxyd (Gmelin-Kraut, Bd. Vanadin).

d) **Eisensesquioxyd und Eisenoxyduloxyd (Magnetit).**

Als Eisensesquioxyd diente Ferrioxyd (Schering-Kahlbaum, Urtitersubstanz). Für sehr kleine Konzentrationen wurde wässerige Ferrinitratlösung verwendet, die beim Erhitzen kristallisiertes Eisensesquioxyd hinterläßt. Das Oxyduloxyd wurde nach Hilpert und Beyer (11) aus dem Sesquioxyd durch Erhitzen im feuchten Wasserstoffstrom bei 400° erhalten. Es stellte ein tiefschwarzes, stark magnetisches Pulver dar.

e) **Galliumhydroxyd und Galliumsesquioxyd.**

Reinstes metallisches Gallium (Chem. Fabrik Staßfurt-Leopoldshall) wurde nach V. M. Goldschmidt (l. c.) in Salzsäure unter Zusatz von etwas Salpetersäure gelöst. Das in der Hitze mit Ammoniak gefällte Hydroxyd wurde mit heißem Wasser bis zur Chlorfreiheit dekantiert und im Trockenschrank entwässert. Zur Darstellung des α-Galliumsesquioxyds (Korundstruktur) wurde das Hydroxyd an der Luft im Bergkristallschiffchen auf höchstens 500° erhitzt, da oberhalb dieser Temperatur das nicht im Korundgitter kristallisierende β-Oxyd beständig ist. Das so erhaltene α-Galliumsesquioxyd zeigte bei Prüfung mit Kathodenstrahlen eine schwach hellblaue Lumineszenz. Für geringe Galliumkonzentrationen diente eine Lösung von Gallium in Salpetersäure, die beim Erhitzen α-Galliumsesquioxyd hinterläßt.

f) Chromsesquioxyd und Rhodiumsesquioxyd.

Das Chromsesquioxyd war bereits als „reinst" geliefert (Schering-Kahlbaum). Für kleine Chromkonzentrationen wurde Chromalaunlösung verwendet. Das Rhodiumsesquioxyd wurde durch Erhitzen von Rhodiumtrichoridlösungen hergestellt.

II. Die durch Einlagerung isomorpher Sesquioxyde bedingte Lumineszenz des Aluminiumoxyds.

1. Chemische Präparationsbedingungen.

Die Präparation läßt sich auf verschiedenen Wegen durchführen. Einmal wird reinstes γ-Aluminiumoxyd mit den in fester Form oder in Lösung vorliegenden Substanzen unter Zusatz von etwas reinstem Alkohol verrieben. Nach dem Abdampfen des Alkohols ist das Gemisch dann nur noch auf die vorgeschriebene Temperatur zu erhitzen. Ein zweiter, besser lumineszierende Produkte liefernder, aber nur beim Gallium, Eisen und Chrom anwendbarer Weg beruht auf gemeinsamer Fällung des Grundmaterials und der aktivierenden Substanz. Abgewogener, in Wasser gelöster und mit der abgemessenen Menge der aktivierenden Metallsalzlösung versetzter Ausgangsalaun wird in der Siedehitze mit Ammoniak gefällt. Die durch Dekantieren mit heißem Wasser gewaschenen Hydroxyde werden schließlich im Trockenschrank entwässert. Auf mechanischem Wege ließe sich eine derart innige Mischung von Grundmaterial mit aktivierender Substanz nicht erzielen. Endlich wird noch ein dritter — neuer — Weg gefunden: Die Präparation durch „Diffusion", durch Reaktion in festem Zustand. Bei dieser für die Darstellung leuchtfähiger Systeme zuerst von Tiede und Weiß (12) angegebenen Methode werden dieselben Substanzen, die im fertigen Präparat als Endprodukte vorhanden sind, als Ausgangsmaterialien getrennt hergestellt, mechanisch vermengt und stufenweise, etwa von 25° zu 25° aufwärts gehend, verschiedenen Temperaturen ausgesetzt. Von einem bestimmten, für dasselbe Präparat immer gleichen Temperaturpunkt an tritt Einwanderung der miteinander vermengten Stoffe ein („Diffusion"), während auch noch so langes Erhitzen unter dieser Temperaturgrenze nicht zum Ziele führt. Man erhitzt also z. B. ein Gemenge von fertigem α-Aluminiumoxyd (Korund) mit kristallisiertem Chromoxyd, wobei in diesem Falle von 1250° an die Diffusion des Chromoxyds in den Korund beginnt.

Da beinahe für jeden Versuch ein neues Schiffchen verwendet werden mußte, benutzten wir mit Erfolg statt des teuren Bergkristalls Schiffchen aus Porzellan, die vorher neben vielfachem Auskochen mit Königswasser noch durch mehrmaliges Ausglühen mit reinstem α-Aluminiumoxyd gereinigt waren. Besonders brauchbar waren die offenbar sehr eisenarmen Schiffchen der Berliner Staatl. Porzellanmanufaktur. Wenn das Erhitzen der Schiffchen in mehrfach mit Königswasser ausgekochten Porzellanrohren vorgenommen wird, erhält man vollkommen reine Produkte.

a) Al_2O_3/Ti_2O_3-Präparat und Al_2O_3/TiO_2-Präparat.

Wie einleitend bemerkt, gelang es, mit Titan das α-Aluminiumoxyd zu zwei völlig verschiedenen Lumineszenzpräparaten zu aktivieren, die aber, da sie dasselbe Grundmaterial und dieselbe aktivierende Substanz besitzen, genetisch eng verknüpft sind: zu einem durch isomorphes Titansesquioxyd aktivierten Al_2O_3 und zu einem Aluminiumoxyd-Titan-Phosphor, der, weil durch Oxydation des isomorphen Präparates oder durch Glühen von Aluminiumoxyd-Titansäuregemengen an der Luft herstellbar, hier Al_2O_3/TiO_2-Präparat genannt werden soll. Besonders hervorzuheben ist die — bei allen Präparaten immer wieder zu findende — Tendenz des α-Aluminiumoxyds, seine Kristallstruktur den so nahe verwandten Oxyden aufzuzwingen. Man kann daher kein Al_2O_3/TiO_2-Präparat herstellen, das von dem (spektroskopisch leicht nachweisbaren) isomorph aktivierten Produkt völlig frei ist. Umgekehrt hat diese Eigenschaft des Korunds es ermöglicht, daß Tiede und Piwonka das isomorph aktivierte Präparat darstellen konnten, ohne die Bildungsbedingungen des Titansesquioxyds eingehalten zu haben. Rein sind diese so hergestellten Produkte aber nicht; es sind Gemische beider Präparate, wobei die isomorph aktivierte Komponente (je kleiner die Titankonzentration, desto stärker) überwiegt. Die Reindarstellung des Al_2O_3/Ti_2O_3-Präparates gelingt nur nach der Diffusionsmethode unter Einhaltung der Bildungsbedingungen des Sesquioxyds.

Präparationsvorschrift des Al_2O_3/Ti_2O_3.

Reinstes α-Aluminiumoxyd (Korund) wird mit 0,05% Titansäure verrieben und in mit Titantetrachlorid beladenem Wasserstoff eine Stunde (besser 2 Stunden) lang bei 1000° erhitzt und in demselben Gasstrom abgekühlt. Man erhält ein — je nach dem Titantetrachloridgehalt des Wasserstoffstromes — helles stahlblaues bis tintenblaues Pulver.

Wenn weniger auf absolut reine, aber doch noch auf gut lumineszierende Präparate Wert gelegt wird, kann man die umständliche Titantetrachloridbehandlung fortlassen und nur im Wasserstoffstrom erhitzen. Bei Verwendung von α-Aluminiumoxyd als Ausgangsmaterial muß die Präparationstemperatur mindestens 1150°, bei γ-Aluminiumoxyd mindestens 1250° betragen (unterste Grenze der Korundbildung). Erhitzungszeit je 1 Stunde. Bei geringen Titanzusätzen (optimal 0,2%) werden noch gut lumineszierende Präparate von schwach blaugrauer, oft etwas rötlicher Eigenfarbe, die vom Al_2O_3/TiO_2-Präparat fast frei ist, erhalten. Ganz einfach kann man auch an der Luft erhitzen, eine Stunde bei 1150° bei α-Aluminiumoxyd als Ausgangsstoff, eine halbe Stunde bei 1300° bei γ-Aluminiumoxyd als Ausgangsmaterial. Bis zu 0,2% Titangehalt erhält man noch leidlich leuchtende Produkte von weißer Eigenfarbe, die nur wenig Al_2O_3/TiO_2-Präparat enthalten.

Daraus ergibt sich gleichzeitig der Präparationsweg des Al_2O_3/TiO_2-Präparats. Aluminiumoxyd-Titansäure- oder auch Aluminiumoxyd-Titansesquioxyd-Mischungen, die über 0,2% Titan enthalten, werden an der Luft erhitzt. Die Stabilisierung des Sesquioxyds durch den Korund (Bildung des isomorph aktivierten Präparats) kann durch hohe Darstellungstemperaturen — wohl infolge Oxydation — weitgehend unterdrückt werden. Man erhält so Präparate, die fast, nicht aber völlig, vom Sesquioxyd frei sind.

Präparationsvorschrift des Al_2O_3/TiO_2.

α- oder γ-Aluminiumoxyd wird mit 1% Titansäure oder Titansesquioxyd verrieben (oder auch ein fertiges Al_2O_3/Ti_2O_3-Präparat) und in einem schwer schmelzbaren Porzellanrohr wie -Schiffchen eine Stunde lang auf 1350° bis 1400° erhitzt. Es resultiert ein weißes Pulver.

Das Al_2O_3/Ti_2O_3-Präparat läßt sich auf diese Weise in das Al_2O_3/TiO_2-Präparat überführen, das man seinerseits durch Erhitzen in einer Wasserstoff-Titantetrachlorid-Atmosphäre wieder zu dem isomorph aktivierten Präparat zurückbilden kann. Wird die Reduktion des Titansäurepräparates nur in Wasserstoff vorgenommen, so kann man die Umbildung beider Präparate ineinander sogar beliebig lange fortsetzen.

b) Al_2O_3/V_2O_3-Präparat.

Das Präparat läßt sich aus α- oder γ-Aluminiumoxyd unter Zusatz geringer Mengen (0,1—2,5%) Vanadiumsesquioxyds oder Vanadin-

säure durch Erhitzen in einer Wasserstoffatmosphäre ohne Schwierigkeiten herstellen. Die Bildungsbedingungen des Sesquioxyds werden hierbei eingehalten.

Präparationsvorschrift des Al_2O_3/V_2O_3.

0,3 g reinsten α- oder γ-Aluminiumoxyds werden mit 1 mg V_2O_3 oder V_2O_5 (0,3%) verrieben und bei 1300° im Wasserstoffstrom eine Stunde lang behandelt. Das fertige Präparat ist ein leicht grau-grün gefärbtes Pulver.

Nach der Diffusionsmethode ergibt sich die recht hohe Einlagerungstemperatur von 1250°, wobei interessanterweise von diesem Temperaturpunkt an gleichzeitig die Farbe des vorher graublauen Gemisches in ein helles Graugrün übergeht — eine Erscheinung, die der Umwandlung des grünen Aluminiumoxyd-Chromoxydgemenges in das rote „Rubin"-Pulver völlig entspricht — worauf später noch einzugehen ist.

Die strukturaufzwingende Tendenz des α-Aluminiumoxyds ist auch bei den Vanadinpräparaten zu beobachten. Man erhält daher durch Glühen von Aluminiumoxyd-Vanadinsäuremischungen auch an der Luft die Sesquioxydpräparate, die — im Gegensatz zu den im Wasserstoffstrom hergestellten Produkten — nur schlecht lumineszieren. Wegen der gelben Eigenfarbe des Vanadiumpentoxyds sind diese Präparate, der Mischfarbe des Vanadiumpentoxyds und des Al_2O_3/V_2O_3-Präparats entsprechend, schmutzig-gelb gefärbt. Selbst bei der niedrigstmöglichen Glühtemperatur von 1250° wirkt die starke Flüchtigkeit der Vanadinsäure noch sehr störend auf die Präparation ein.

c) Al_2O_3/Fe_2O_3-Präparat.

Eisensesquioxyd ist dimorph (das ferromagnetische γ-Eisenoxyd soll hier nicht berücksichtigt werden). Unter 678° soll nach Sosman und Hostetter (13) die mit α-Aluminiumoxyd isomorphe α-Form, oberhalb dieser Temperatur die β-Form beständig sein. Die Literaturangaben über die Höhe des Umwandlungspunktes widersprechen sich, doch haben neuerdings Geilmann, Klemm und Meisel (14) bei der thermischen Zersetzung eines wasserhaltigen Eisensilikates — des Nontronits — noch bei 1000° die α-Form des Eisensesquioxyds gefunden. Angesichts dieser Tatsache und unter Berücksichtigung der Fähigkeit des α-Aluminiumoxyds, Titansäure und Vanadinsäure als Sesquioxyde in sein Gitter einzulagern, war zu erwarten, daß die geringen, für unsere Präparate erforderlichen Eisenoxydmengen auch bei 1200°—1300° in der Korundstruktur in Alu-

miniumoxyd eingelagert werden. Die Versuche bestätigten unsere Erwartungen und waren auch im Einklang mit einer während unserer Arbeit veröffentlichten Untersuchung von Mittasch und Keunecke, Brill (15), die an Mischkatalysatoren aus Aluminiumoxyd-Eisenoxyd bei 1100° selbst dann noch Mischkristallbildung beobachteten, wenn die Eisenkonzentration im fertigen α-Al_2O_3/Fe_2O_3-Mischkristall größer als die des Aluminiumoxyds war. Auch brauchte die Oxyduloxydbildung (Magnetit) aus dem Eisenoxyd oberhalb 1350° von uns nicht berücksichtigt werden, da nach Beobachtungen von Warth (16) und ganz kürzlich von v. Wartenberg und Reusch (17) gezeigt wurde, daß Aluminiumoxyd-Eisensesquioxyd-Gemische bis etwa 1600° beständig sind. Obwohl ungeglühte Aluminiumoxyd-Eisensesquioxyd-Gemenge von 0,1% Eisenoxyd aufwärts eine rotbraune, bei 1% schon recht kräftige Eigenfärbung aufwiesen, zeigten die geglühten Präparate erst von 1% an schwach gelbe Eigenfarbe. Es ist daher anzunehmen, daß auch bei unseren bei 1300° hergestellten Präparaten ein teilweiser Zerfall des Oxyds in das Oxyduloxyd stattgefunden hat.

Die Herstellung des lumineszierenden Al_2O_3/Fe_2O_3-Präparats ließ sich auf den eingangs mitgeteilten Wegen bewerkstelligen. Einmal, indem man α-Aluminiumoxyd (Korund) mit (optimal 0,2%) α-Fe_2O_3 vermengt und 2 Stunden auf mindestens 1150° (unterste Grenze) erhitzt; bei Verwendung von γ-Aluminiumoxyd erhitzt man dagegen 1 Stunde auf 1300°. Die dritte, auf gemeinsamer Fällung der Hydroxyde beruhende Darstellungsmethode führt zu den besten Produkten; sie wird unten als Präparationsvorschrift gegeben. Übrigens war eine Mischkristallbildung von α-Aluminiumoxyd mit α-Eisensesquioxyd — gefolgert aus dem Auftreten der Lumineszenz — von uns beim Erhitzen des Hydroxydgemisches auf nur 500° nicht zu beobachten, wie es Mittasch, Keunecke und Brill (s. o.) auf Grund röntgenographischer Messungen an diesem (auf 500° erhitzten) Gemisch gefunden haben. Die Leuchtfähigkeit des Gemisches beginnt erst oberhalb 1200°.

Präparationsvorschrift des Al_2O_3/Fe_2O_3.

5 g reinster, in siedendem Wasser gelöster Alaun werden mit 1 mg Eisenoxyd (0,2%) als Eisennitratlösung versetzt. Das in der Siedehitze mit Ammoniak gefällte, durch Dekantieren mit kochendem Wasser gewaschene und schließlich im Trockenschrank vorgetrocknete Hydroxydgemisch wird an der Luft 1 Stunde auf 1250° bis 1300° erhitzt. Das fertige Produkt wird leicht zerrieben und gibt so ein weißes Pulver.

d) Al_2O_3/Ga_2O_3-Präparat.

Beim Galliumsesquioxyd liegen die besonders von V. M. Goldschmidt geklärten kristallochemischen Verhältnisse ähnlich wie beim Eisenoxyd. Die Umwandlung der α-Form (Korundgitter) in die β-Form erfolgt zwar bereits oberhalb 550°. Aus den schon beim Al_2O_3/Fe_2O_3-Präparat erwähnten Gründen war dieser Befund jedoch für unsere Versuche belanglos. Außerdem hatten v. Wartenberg und Reusch (l. c.) selbst noch an auf 2000° erhitzten Schmelzkugeln von Aluminiumoxyd-Galliumoxyd-Gemischen Korund-Mischkristallbildung beobachten können, wobei sie jedoch dem Aluminiumoxyd höchstens 5% Galliumoxyd zusetzen durften; bei unseren Versuchen betrug jedoch der Galliumoxydzusatz maximal nur 4%. Die Darstellung unserer fluoreszenzfähigen Al_2O_3/Ga_2O_3-Mischkristalle erfolgte analog den Darstellungsmethoden des isomorph aktivierten Eisenpräparates. Die untere Diffusionsgrenze beträgt ungefähr 1225°. Sämtliche Präparate sind wie das Galliumsesquioxyd farblos.

Präparationsvorschrift des Al_2O_3/Ga_2O_3.

5 g reinster Alaun werden in heißem Wasser gelöst und 0,5 mg Galliumsesquioxyd (0,1%) als Galliumnitratlösung hinzugefügt, dann in der beim Al_2O_3/Fe_2O_3-Präparat angegebenen Weise weiter behandelt. Es resultiert ein weißes Pulver.

e) Al_2O_3/Rh_2O_3-Präparat.

Die Präparation dieses lumineszenzfähigen Mischkristalls haben bereits Tiede und Piwonka angegeben. Erwähnt sei noch, daß das reine Rhodiumsesquioxyd bei etwa 1100° in metallisches Rhodium und Sauerstoff zerfällt. Wird dagegen das Rhodiumsesquioxyd dem Ausgangsalaun oder dem γ-Aluminiumoxyd als Rhodiumsalzlösung zugefügt, so stabilisiert der entstehende Korund (α-Al_2O_3) das Rhodiumsesquioxyd bis oberhalb 1300°.

f) Al_2O_3/Cr_2O_3-Präparat (Rubin).

Die Herstellung dieses leuchtfähigen Mischkristalls (Glühen von Aluminiumoxyd mit 0,1% bis 2,5% Chromoxyd) ist seit langem bekannt. Als Zeichen des eingetretenen Platzwechsels nimmt das grüne Aluminiumoxyd-Chromoxydgemenge oberhalb eines bestimmten Temperaturpunktes zartrosa Färbung an. Gleichzeitig setzt hierbei die Fluoreszenzfähigkeit des Gemisches ein. Da weder grün gefärbte lumineszierende, noch rosa gefärbte nichtfluoreszierende Präparate sich herstellen lassen, müssen Farbumschlag und Beginn der Leuchtfähigkeit durch dieselbe Ursache, nämlich durch den vollzogenen

Platzwechsel, bedingt sein. Wie erwähnt, tritt beim Erhitzen von Aluminiumoxyd-Vanadiumsesquioxyd-Mischungen bei gleichzeitigem Beginn der Lumineszenzfähigkeit ein ähnlicher Farbumschlag auf, hier von graublau nach graugrün.

Wir fanden nach der Diffusionsmethode als untersten Farbumschlagspunkt eine Temperatur von 1250° und glauben deshalb, daß die in dieser Beziehung abweichenden Resultate von v. Wartenberg und Prophet (18), die den Farbumschlag bei einer um 300° höheren Temperatur finden, unrichtig sind. Denn die bereits auch von Tiede und Piwonka (l. c.) in vielen übereinstimmenden Versuchen ermittelte Einwanderungstemperatur von 1250° ist in der Literatur erneut bestätigt worden (10). Gleichzeitig spricht ein anderer aus dieser Arbeit sich ergebender Grund gegen eine derart hohe Einwanderungstemperatur, weil, wie wir feststellten, die Platzwechseltemperaturen des Aluminiumoyxds mit den isomorphen Sesquioxyden sämtlich zwischen 1150° und 1250° liegen (Al_2O_3/Fe_2O_3 und Al_2O_3/Ti_2O_3: etwa 1150°; Al_2O_3/Ga_2O_3 ca. 1225°; Al_2O_3/V_2O_3 und Al_2O_3/Cr_2O_3 ungefähr 1250°; Al_2O_3/Rh_2O_3 nicht feststellbar).

2. Physikalische Untersuchung.

Die physikalische Untersuchung der von uns gewonnenen Sesquioxyd-Mischkristallpulver geschah nach den bewährten in den Lenard'schen Arbeiten festgelegten Methoden. Im Rahmen der uns zur Verfügung stehenden bescheidenen Hilfsmittel konnten wir die für unsere Zwecke wichtigen Konstanten — soweit dies an den einzelnen Präparaten möglich war — doch noch mit hinreichender Genauigkeit bestimmen. Grundlegend wichtig war die Feststellung, daß, unserer Erwartung entsprechend, außer dem in dieser Hinsicht schon bekannten Verhalten der Chrom- und Rhodiumpräparate auch die Sesquioxyde von Titan, Vanadin, Eisen und Gallium nur fluoreszenzfähige Systeme ergaben. Sie unterscheiden sich also sehr deutlich von den Aluminiumoxydphosphoren, die als wirkende gitterfremde Elemente Platin, Mangan und auch Titan in besonderer Form eingebaut haben.

Gemessen wurde bei allen Präparaten die spektrale Lage der Emission und zwar ausnahmslos bei Kathodenstrahlerregung, zumal durch das an ultravioletter Strahlung an sich sehr reiche Eisenbogenlicht nur die titan- und vanadinhaltigen Aluminiumoxyde erregt werden konnten. Es konnte deshalb auch nur bei diesen Präparaten

die Erregungsverteilung, d. h. die spektrale Lage der die Lumineszenz erzeugenden Wellenlängen, ermittelt werden. Hierzu wurde auf das flächenhaft ausgebreitete Präparat mit Hilfe eines kleinen Quarzspektrographen das sichtbare wie ultraviolette Spektrum des Eisenbogens geworfen. Die nun aufleuchtenden Teile des Präparates konnten mittels eines verschiebbaren Zeigers auf einer Skala gleich in Wellenlängen abgelesen werden.

a) **Al_2O_3/Ti_2O_3-„Fluorophor" und Al_2O_3/TiO_2-Phosphor.**

Die Bezeichnung „Fluorophor" ist für die leuchtfähigen Aluminiumoxyd-Mischkristalle wohl zutreffender als der Name „Phosphor", da an Mischkristallen nur Fluoreszenz nie aber Phosphoreszenz beobachtet wird.

Das reine Al_2O_3/Ti_2O_3-Präparat fluoresziert in nur für das geübte Auge von der Rubinemission zu unterscheidender, schön weinroter bis blutroter Farbe. Trotz dieser intensiven Fluoreszenz leuchtet das Produkt bei keiner Temperatur — von der Temperatur der flüssigen Luft bis etwa + 150° (obere Erwärmungsgrenze der Kathodenstrahlröhre) — auch nur eine Spur nach; die Fluoreszenz dagegen bleibt bestehen.

Im Spektroskop erscheint das rote Fluoreszenzlicht als kontinuierliche sehr schmale Bande von 600 bis 680 $\mu\mu$ mit einem nur über 20 $\mu\mu$ sich erstreckenden Maximum bei 640 $\mu\mu$. Auffallend ist, bei linearer Auftragung der Wellenlängen, die streng symmetrische Form der Emissionsbande — eine Erscheinung, die man mit Ausnahme der linienhaften Rubinemission (Al_2O_3/Cr_2O_3-Fluorophor) auch bei den anderen Mischkristallpräparaten vorfindet. Bei — 180° ist das Maximum noch spitzer und um etwa 3—5 $\mu\mu$ nach kürzeren Wellenlängen verschoben. Der kontinuierlichen Bandenform zufolge läßt sich bei diesem Präparat — wie auch bei den unten beschriebenen Aluminiumoxydfluorophoren — die Bandenverschiebung bei Abkühlung mit flüssiger Luft nicht mit der Genauigkeit wie beim linienhaft emittierenden Rubin festlegen.

Wie bereits mitgeteilt, kann der Al_2O_3/TiO_2-Phosphor wegen der nahen kristallochemischen Verwandtschaft des α-Aluminiumoxyds zum Titansesquioxyd nicht absolut rein dargestellt werden. Obwohl immer ein Teil der aktivierenden Titansäure zwangsweise als Sesquioxyd in das Korundgitter eingelagert wird, gelingt es doch durch hohe Präparationstemperaturen und größere Titanzusätze die Sesquioxydbildung fast ganz zu unterdrücken. Auf diesem Wege herge-

stellte Präparate zeigen unter Kathodenstrahlen eine lebhaft blauweiße Fluoreszenz, die nach dem Aufhören der erregenden Strahlung — im Gegensatz zum isomorph aktivierten Fluorophor — sich zu langanhaltender blaugrüner Phosphoreszenz fortsetzt. Auch im Eisenbogenlicht unter dem Schwarzglas (durchlässig für Strahlung zwischen 300 und 400 $\mu\mu$) zeigt das Präparat schwach weißblaue Fluoreszenz, ohne jedoch — selbst bei Fortlassung dieses Lichtfilters — nachzuleuchten. Wahrscheinlich werden die Dauererregungszentren — das sind diejenigen Bezirke im Kristallgitter, die die Phosphoreszenz hervorrufen — bei diesem Phosphor erst durch Lichtwellen erregt, die noch kleiner als das kurzwelligste Eisenbogenultraviolett sind. Die Messung der Erregungsverteilung konnte sich somit nur auf die nicht nachleuchtenden „Momentanerregungsstellen" erstrecken. Eine für den Phosphor besonders charakteristische, intensiv blaue Momentanerregungsstelle liegt bei etwa 250 $\mu\mu$ (235 bis 260 $\mu\mu$). Manche Präparate zeigen bei 310 $\mu\mu$ noch eine zweite, schwache Momentanerregungsstelle, die die blauweiße Fluoreszenz dieser Produkte unter dem Schwarzglas hervorruft. An dem Auftreten dieser ersteren charakteristischen Erregungsstelle konnten wir feststellen, daß n u r die nach der Diffusionsmethode — unter Titantetrachloridzusatz — hergestellten Sesquioxydpräparate absolut rein sind, nicht aber spektroskopisch scheinbar titansäurefreie Al_2O_3/Ti_2O_3-Fluorophore anderer Darstellungsmethoden. Auf demselben Wege konnten wir Titan als Verunreinigung in allen hochgeglühten technischen Aluminiumoxyden, z. B. auch in den neuerdings hergestellten Gegenständen aus „Sinterkorund" nachweisen.

Da das Eisenbogenlicht auf den Phosphor nur fluoreszenz- nicht aber phosphoreszenzerregend einwirkt, konnte die Beobachtung der Temperaturlagen nur subjektiv mit Hilfe von Kathodenstrahlen erfolgen. Beim Erwärmen bleibt bei Kathodenstrahlerregung die blaugrüne P h o s p h o r e s z e n z bestehen; beim Abkühlen mit flüssiger Luft verschwindet dagegen nach kurzer Zeit das Nachleuchten fast ganz und kehrt bei weiterer Abkühlung dann plötzlich — nun in mehr himmelblauer Farbe — wieder. Beim Erwärmen des abgekühlten Rohres tritt die Erscheinung in umgekehrter Reihenfolge auf. Dieses Verhalten deutet darauf hin, daß der Al_2O_3/TiO_2-Phosphor — in völliger Übereinstimmung zum Al_2O_3/Pt-Phosphor und Al_2O_3/Mn-Phosphor — zwei getrennte Emissionsbanden besitzt. Die bei Zimmertemperatur emittierte blaugrüne Bande reicht von + 150° (oberste Erhitzungsgrenze der Kathodenstrahlröhre) bis ungefähr — 100° hin-

ab und befindet sich bei dieser Temperatur im „unteren Momentanzustand", d. h. die erregende Strahlung wird nur noch aufgespeichert und nicht mehr emittiert; das Nachleuchten muß also unterhalb dieser Temperatur verschwinden. Die zweite blaue Bande des Phosphors ist von etwa — 120° abwärts beständig.

Die Gemische des Al_2O_3/Ti_2O_3-Fluorophors und des Al_2O_3/TiO_2-Phosphors, wie sie bei vielen Darstellungsmethoden der Titanpräparate entstehen (besonders die blauen synthetischen Saphire! s. u.), vereinen die Eigenschaften beider Präparate. Mit abnehmendem Titansäure- und zunehmendem Sesquioxydgehalt geht die Fluoreszenzfarbe von blaugrün nach blau, blauweiß, weiß, rotweiß, himbeerrot nach weinrot über, das blaugrüne Nachleuchten nimmt in gleicher Reihenfolge bis zum Verschwinden ab. Die rein weiße Fluoreszenz eines bestimmten Gemisches (schätzungsweise 70% Titansäure- und 30% Sesquioxydpräparat) kommt dadurch zustande, daß bei diesem Verhältnis die beiden Fluoreszenzbanden sich einander fast zum ganzen sichtbaren Spektrum — mit Ausnahme des äußersten Rot und eines kurzen Teils im Gelbgrünen — kompensieren. Überwiegt das Blaugrün des Al_2O_3/TiO_2 in dieser weißen Misch-Fluoreszenz, so entsteht der blauweiße Farbton; überwiegt dagegen das Rot des Al_2O_3/Ti_2O_3 (über 30% im Gemisch), dann erhält man die rotweiße Fluoreszenz.

b) Der Al_2O_3/V_2O_3-Fluorophor.

Der Al_2O_3/V_2O_3-Mischkristall leuchtet bei Kathodenstrahlerregung intensiv gelborange. Bei keiner Temperatur (— 180° bis + 150°) läßt sich weder eine Phosphoreszenz beobachten, noch die Fluoreszenz zum Verschwinden bringen („durchgehende" Erregbarkeit!). Die spektrale Zerlegung des gelben Lumineszenzlichtes zeigt eine im Verhältnis zu den anderen Sesquioxydfluorophoren relativ breite, von 670 $\mu\mu$ bis 540 $\mu\mu$ sich erstreckende Bande mit schmalem Maximum bei 610 $\mu\mu$. Symmetrische Bandenform und Bandenverschiebung nach kürzeren Wellenlängen bei tiefen Temperaturen wie beim Titanfluorophor. Unter dem Schwarzglas zeigen bei Eisenbogenerregung reinste Präparate eine schwach weißrötliche, aus technischen Materialien hergestellte Produkte eine mehr gelbrote Fluoreszenz (ohne Nachleuchten); von den letzteren namentlich an der Luft hergestellte vanadinarme (0,3%) Präparate. Die mit Hilfe des Eisenbogenlichtes gemessene Erregungsverteilung dieses Fluorophors zeigt von etwa 360 bis 365 $\mu\mu$ eine schwache Erregungsstelle, die die Lumineszenz des Präparates unter dem Schwarzglas verursacht. Bemerkenswert ist,

daß die Erregungsstelle des isomorph aktivierten Rhodiumpräparates genau dieselbe spektrale Lage besitzt.

Nicht in Wasserstoff, sondern nur an der Luft geglühte Produkte, sowie in Wasserstoff nach der Diffusionsmethode unter den zum Platzwechsel nötigen Temperaturen (1200° gegen 1250° Platzwechseltemperatur) hergestellte Präparate zeigen unter Kathodenstrahlen keine gelbe, sondern eine düstere rosa Fluoreszenz ohne Nachleuchten. Im Spektroskop ist nur der rote, nicht aber der gelbgrüne Teil der Emissionsbande in normaler Intensität sichtbar. Dieser schwache Fluoreszenzeffekt beruht offenbar auf mangelhafter Mischkristallbildung, da bei beiden Verfahren die Bildungsbedingungen des Al_2O_3/V_2O_3-Mischkristalls nicht eingehalten werden. Die ganze Fluoreszenzbande wird also nicht gleichzeitig, sondern sukzessiv ausgebildet, beginnend mit dem längerwelligen Teil, der bereits bei Temperaturen entsteht, die noch unter der Einwanderungsgrenze liegen. Dasselbe Phänomen läßt sich z. B. bei dem mit Mangan aktivierten Zinksilikat (sog. Willemit) beobachten.

c) Der Al_2O_3/Fe_2O_3-Fluorophor.

Der Al_2O_3/Fe_2O_3-Mischkristall fluoresziert bei Kathodenstrahlerregung — allerdings nur im hohem Vakuum, was jedoch für das Präparat höchst charakteristisch ist — zinnoberrot ohne Nachleuchten. Die Emissionszerlegung zeigt eine von 660 $\mu\mu$ bis 580 $\mu\mu$ sich erstreckende Bande mit schmalem Maximum bei etwa 615 $\mu\mu$. Symmetrische Bandenform, fehlendes Nachleuchten, durchgehende Erregbarkeit und Bandenverschiebung bei tiefen Temperaturen ist auch hier wieder zu beobachten. Da das Präparat unter dem Eisenbogen nicht aufleuchtet, konnte die Erregungsverteilung nicht festgestellt werden.

Auffällig ist die im Verhältnis zu den anderen (mit Ausnahme des noch zu beschreibenden Al_2O_3/Ga_2O_3-Fluorophors) Aluminiumoxydfluorophoren relativ schwache Lumineszenz. Offenbar ist das eine Folge der nicht sehr idealen Präparationsmöglichkeit dieses Systems. Bei den höhen Präparationstemperaturen (1300°) ist einerseits nur die β-Form des Sesquioxyds beständig, andererseits beginnt hier schon der Zerfall des Oxyds in das Oxyduloxyd (Magnetit). Eine Präparation innerhalb des unter 1000° liegenden Stabilitätsgebiets des α-Eisensesquioxds ist nicht möglich, so daß nur der die Bildungsbedingungen des α-Oxyds nicht einhaltende Präparationsweg übrig bleibt. So hergestellte isomorph aktivierte Aluminiumoxyde sind aber stets — wie wir an den Vanadinpräparaten bereits sahen — nur schwach fluo-

reszenzfähig. Für gut lumineszierende, auch bei Ultravioletterregung aufleuchtende Eisenfluorophore fehlt eben die geeignete Darstellungsmethode. In der Natur gebildete Al_2O_3/Fe_2O_3-Mischkristalle (natürliche Korundedelsteine, s. unten!) sind unter Kathodenstrahlen, ja sogar im Ultraviolettlicht stark lumineszenzfähig, da bei diesen Produkten offenbar der gesamte Eisengehalt als idealer Mischkristall in das α-Aluminiumoxydgitter eingelagert worden ist.

d) Der Al_2O_3/Ga_2O_3-Fluorophor.

Das Präparat leuchtet unter Kathodenstrahlen schön rosenrot. Die Intensität der mit Titan, Vanadin, Chrom und Rhodium aktivierten Aluminiumoxyde wird nicht erreicht, doch ist der Lumineszenzeffekt wesentlich stärker als beim Eisenfluorophor. Die zwischen 590 $\mu\mu$ und 650 $\mu\mu$ liegende Emission zeigt ein sehr schmales, fast linienhaftes Maximum bei etwa 625 $\mu\mu$. Mit Ausnahme des linienhaft emittierenden Chromfluorophors (Rubin) weisen die Maxima der übrigen Aluminiumoxydfluorophore breitere Form auf. Fehlendes Nachleuchten wie durchgehende Erregbarkeit, symmetrische Bandenstruktur und Bandenverschiebung bei tiefen Temperaturen lassen sich auch hier beobachten. Die geringe Lumineszenzhelligkeit ist wohl auch, wie beim Eisenpräparat, auf den die Bildungsbedingungen des α-Galliumsesquioxyds nicht einhaltenden Darstellungsweg zurückzuführen.

e) Der Al_2O_3/Rh_2O_3-Fluorophor.

Die physikalischen Eigenschaften dieses Fluorophors sind bereits von T i e d e und P i w o n k a (l. c.) beschrieben worden. Das Verhalten des Al_2O_3/Rh_2O_3-Fluorophors — schmalbandige orangefarbene Fluoreszenz, fehlende Phosphoreszenz und durchgehende Erregbarkeit — war dem des Al_2O_3/Cr_2O_3-Fluorophors (Rubin) derart ähnlich, daß ein enger Zusammenhang beider Präparate angenommen wurde. Die Isomorphiebeziehungen des α-Aluminiumoxyds mit dem Chromsesquioxyd und dem Rhodiumsesquioxyd wurden als Ursache des analogen Verhaltens beider Präparate gedeutet. Diese Vorstellung des isomorphen Einbaues der aktivierenden Substanz hat sich — wie im Verlaufe dieser Arbeit gezeigt wurde und noch zu zeigen ist — als außerordentlich fruchtbar erwiesen.

f) Der Al_2O_3/Cr_2O_3-Fluorophor.

Die Untersuchung der von uns hergestellten, rosa gefärbten Präparate konnte die in der Literatur beschriebenen Angaben nur erneut bestätigen. Unter Eisenbogenlicht wurde lediglich rote Fluoreszenz,

unter Kathodenstrahlen rote Fluoreszenz mit ganz kurzer, schnell abklingender Phosphoreszenz beobachtet. Diese Erscheinungen ließen sich ohne Änderung von — 180° bis + 400° (unter Kathodenstrahlen bis + 150°) verfolgen. Die rote Emisison zeigte im Spektroskop das bekannte Rubinspektrum, das bei tiefen Temperaturen, unter gleichzeitiger Verengung und scharfem Hervortreten der Hauptlinien, nach kürzeren Wellenlängen deutlich verschoben war. Bei Eisenbogenerregung ließ sich bei 385 $\mu\mu$ eine starke, rotleuchtende Erregungsstelle beobachten.

Während bisher der Al_2O_3/Cr_2O_3-Fluorophor durch sein physikalisches Verhalten den bekannten Phosphoren gegenüber eine Sonderstellung einnahm, sieht man jetzt, daß die Eigenschaften der übrigen isomorph aktivierten Aluminiumoxyde mit denen des Rubins identisch sind — bis auf die diskontinuierliche Form des Rubinspektrums. — z. B. ist das Fehlen eines Nachleuchtens beim Rubin nicht etwa eine Eigenschaft des Chroms, sondern nur die Folge der isomorphen Aktivierung.

3. Lumineszenz und Gitterbau.

Die in Korundstruktur kristallisierbaren Sesquioxyde des Titan, Vanadin, Chrom, Eisen, Gallium und Rhodium bilden unserer Arbeit zufolge mit dem α-Aluminiumoxyd (Korund) charakteristisch lumineszenzfähige Mischkristalle. Zwar benötigten wir für unsere spezielle Untersuchung der an diesen Mischkristallen auftretenden Lumineszenzerscheinungen wie Eigenfärbungen nur Präparate, die geringe Mengen des aktivierenden wie färbenden Oxyds enthielten (0,1—3%). Bei diesem hohen Aluminiumüberschuß ließen sich auch beim Eisen- und beim Galliumsesquioxyd Mischkristalle der α-Formen mit dem α-Aluminiumoxyd herstellen, obwohl bei den zum Platzwechsel nötigen Präparationstemperaturen nur die mit dem Korund nichtisomorphen β-Formen beider Sesquioxyde beständig sind — ein Ergebnis, das, wie erwähnt, im Verlauf unserer Untersuchungen von anderer Seite mehrfach bestätigt worden ist.

Bemerkenswert ist, daß nach unseren Versuchen alle bekannten im Korundgitter kristallisierbaren Sesquioxyde — dem Aluminiumoxyd-Grundmaterial eingebaut — zu fluoreszenzfähigen Systemen führen, an sich schon ein Hinweis auf die Bedeutung der isomorphen Einlagerungen, die, wie hier schon erwähnt sei, entsprechende Rollen in den Edelsteinen, ihren Nachbildungen und Färbungen spielen. Aber für die Auffassung des isomorphen Einbaues noch viel überzeugender

ist die Einheitlichkeit der physikalisch-optischen Eigenschaften unserer neuen Fluorophore. Abgesehen von dem besonderen Fall der Rubinemission zeigen die Emissionsbanden der Aluminiumoxyd-Fluorophore auffällig gleichen und symmetrischen Bau, die — im Gegensatz zu den sich fast über das ganze sichtbare Spektralgebiet erstreckenden Banden der Aluminiumoxydphosphore (Al_2O_3/TiO_2, Al_2O_3/Mn, Al_2O_3/Pt) — ziemlich schmalbandig sind und schmale Maxima besitzen. Noch relativ breit sind die Banden des isomorph aktivierten Vanadin- und Rhodiumfluorophors (120 $\mu\mu$ Ausdehnung), sehr schmalbandig ist dagegen die Emission des Titanfluorophors (70 $\mu\mu$) und ganz besonders die des Galliumfluorophors (45 $\mu\mu$).

Die verschiedene Breite dieser Banden (nur der intensivste Teil) hängt von dem Gitterbau und den entsprechenden Gitterdeformationen ab, die diese Sesquioxyde im α-Al_2O_3 hervorrufen, wobei die Deformation in Richtung der langen Achse des Rhomboëders vielleicht besondere Bedeutung besitzt, da auf ihr die Metallatome (Al, Cr, Ti usw.) liegen (20). So mag es kommen, daß wohl das Rhodium- und das Vanadiumsesquioxyd, deren Dimensionen (s. Tabelle I) erheblich von denen des α-Aluminiumoxyds abweichen, auch relativ breite Banden in den entsprechenden Fluorophoren erzeugen; Titansesquioxyd ruft dagegen, trotz seiner vom α-Aluminiumoxyd auch recht verschiedenen Gitterdaten, im Korund nur eine schmale Fluoreszenzbande hervor, weil die Deformation in Richtung der langen Achse des Rhomboeders durch den größeren Rhomboederwinkel (α) fast kompensiert wird. Galliumsesquioxyd, das die geringste Gitteränderung unter den Sesquioxyden hervorruft, hat, diesen Überlegungen entsprechend, nach unseren Versuchen die schmalste Bande. Die Zusammenstellungen in Tabelle I geben wir mit dem durch unsere bescheidenen physikalischen Beobachtungsmittel gebotenen Vorbehalt. Danach bilden die Aluminiumoxydfluorophore mit zunehmender Deformation in Richtung der langen Achse und zunehmender Bandenbreite folgende Reihe: Al_2O_3/Ga_2O_3, —/Cr_2O_3, —/Ti_2O_3, —/Fe_2O_3, —/Rh_2O_3, —/V_2O_3.

Unsere isomorph aktivierten Aluminiumoxydfluorophore emittieren im roten bzw. rotgelben Teil des Spektrums, mit Ausnahme des Chromfluorophors, dessen sichtbarer Bandenteil (Schwerpunkt) gegen die anderen Aluminiumoxydfluorophore noch um 30 $\mu\mu$ weiter im längerwelligen Rot gelegen ist. Auffällig ist außerdem beim Chromfluorophor die erwähnte merkwürdige Form der Emissionsbande (s. Fig. 1). Da sonst an unseren Fluorophoren nur kontinuierliche,

wenn auch z. T. sehr schmale Banden beobachtet wurden, muß diese eigenartige, das Interesse der Physiker immer wieder wachrufende Rubinfluoreszenz als Charakteristikum des Elementes Chrom bezeichnet werden, zumal sämtliche bis jetzt bekannten durch Chrom aktivierten Verbindungen bzw. Mineralien (so z. B. Spinell, Smaragd, Topas usw.) stets linienhafte Emissionen aufweisen. Da bei fast allen diesen Verbindungen das Grundmaterial in der Hauptsache aus Aluminiumoxyd besteht, muß diese Emissionsform wohl auf ein Zusammenspiel beider Elemente zurückgeführt werden (vgl. (4)).

Tabelle I:

Zusammenhang von Gitter-Daten und Bandenausdehnung bei Aluminiumoxyd-Fluorophoren.

Korund-Reihe	Gitter-Daten		Differenz gegen die Daten des Al_2O_3		Achsen-Differenz gegenüber Al_2O_3 in Å	Durchschnittl. Bandenausdehnung in $\mu\mu$
	a in Å	α	Δa	$\Delta\alpha$		
α-Al_2O_3	5.13	55°16′	—	—	—	—
α-Ga_2O_3	5.28	55°35′	+ 0.15	+ 19′	+ 0.35	26
Cr_2O_3	5.34	54°58′	+ 0.21	− 18′	+ 0.55	35
Ti_2O_3	5.42	56°32′	+ 0.29	+1°16′	+ 0.61	42
α-Fe_2O_3	5.43	54°58′	+ 0.30	− 18′	+ 0.78	48
	5.41*)	55°17′ *)	+ 0.28	+ 1′	+ 0.70	
Rh_2O_3	5.47	55°40′	+ 0.34	+ 24′	+ 0.82	67
V_2O_3	5.43	53°53′	+ 0.30	−1°23′	+ 0.90	76

*) Diese ganz kürzlich von Katzoff und Ott (Zeitschr. für Kristallographie 86, 311 [1933]) gefundenen Daten fügen sich, wie man sieht, der Tabelle besser ein als die darüberstehend aufgeführten Werte, die der Arbeit von Brill (l. c.) entnommen sind. —

Die Erregungsverteilungen, die sich bisher natürlich nur an den auch im Ultraviolettlicht lumineszenzfähigen Mischkristallen (Al_2O_3/Cr_2O_3, —/Rh_2O_3, —/V_2O_3) feststellen ließen, bestehen — im Gegensatz zu den breiten, sich oft über 100 $\mu\mu$ erstreckenden Erregungsbanden der Lenardphosphore — aus einer äußerst schmalen, nur über 5 $\mu\mu$ ausgedehnten Bande. Auffällig ist außerdem die nahezu gleiche spektrale Lage; die Erregungsbanden des Rhodium- und des Vanadinfluorophors scheinen sogar — wie übrigens auch die Emissionen — fast übereinzustimmen. Man kann für die bis jetzt unbekannten Erregungsverteilungen des Titan-, Gallium- und Eisenfluorophors ungefähr dieselbe spektrale Lage (zwischen 350 und 380 $\mu\mu$) annehmen,

wofür auch der Umstand sprechen würde, daß bei Kathodenstrahlerregung die Aluminiumoxydfluorophore nur in einem ganz bestimmten, bei allen Präparaten nahezu gleich hohen Vakuum maximale Lumineszenzhelligkeit aufweisen (sehr charakteristisch beim Eisenfluorophor).

Die isomorphe Aktivierung (z. B. auch das als Fluorophor erkannte, durch isomorphes Mangansilikat aktivierte Zinksilikat, „Willemit") ist außerdem durch das Fehlen der Temperaturlagen („durchgehende Erregbarkeit") gekennzeichnet, im Gegensatz zu den „Phosphoren", bei denen infolge einer offenbar viel komplizierteren Feinstruktur in gewissen Temperaturgebieten mangels geeigneter Banden kein Leuchten stattfindet.

Dieser relativ grobe Leuchtmechanismus tritt auch hervor an der — ohne Zweifel interessantesten — Eigenschaft unserer neuen Fluorophore — dem fehlenden Nachleuchten. Offenbar sind die kristallographischen Grundbedingungen in den Fluorophoren wesentlich einfacher als in den Phosphoren, in denen der größeren Gitterstörung wegen die Nachleuchterscheinungen auftreten. Die durch die isomorphe Einlagerung der aktivierenden Substanz bedingte Störung im Gitter ist derart gering, daß das erregte „Leuchtelektron" augenblicklich in die Ruhelage zurückkehren kann, während bei den nichtisomorph aktivierten „Phosphoren" das „Leuchtelektron" infolge der starken Gitterdeformation für diesen Vorgang eine gewisse Zeitspanne benötigt. — Die von T i e d e und S c h l e e d e (21) zuerst ausgesprochene Forderung kristalliner Struktur aller lumineszenzfähigen Systeme ist auch hier maßgebend.

Diese Feststellung — daß bei isomorpher Einlagerung der aktivierenden Substanz in ein Grundmaterial nur Fluoreszenz, nicht aber Phosphoreszenz eintritt — ist ein Ergebnis, das über die spezielle Lumineszenzforschung hinausgeht und bereits in vorliegender Arbeit dem interessanten Gebiet der Mineralfärbungen weiter dienstbar gemacht werden konnte.

Die isomorph aktivierten Fluorophore sind wahrscheinlich deshalb so wenig bekannt, weil Wissenschaft und Technik sich hauptsächlich für ein lumineszierendes Material interessieren, das möglichst langanhaltendes Nachleuchten aufweist. Jedoch scheint die Zahl der Fluorophore erheblich größer zu sein als die der Phosphore. Namentlich in der Natur, an den lumineszierenden Mineralien, wird die isomorphe Aktivierung häufiger zu finden sein als die nichtiso-

morphe, was aus mineralgenetischen Gründen recht erklärlich ist; denn bei der langen Entstehungsdauer der Mineralien war genügend Zeit vorhanden, daß sich evtl. Spannungen und Störungen im Gitter weitgehend ausgleichen konnten — soweit die Isomorphie (vielleicht auch „Isodimorphie"?) die Möglichkeit dazu bot. — Hierauf wird noch näher einzugehen sein.

III. Die durch Einlagerung isomorpher Sesquioxyde bedingte Färbung des Aluminiumoxyds (Vergleich mit den Edelsteinen der Korundreihe).

1. Allgemeiner Teil.

Es lag die Vermutung nahe, daß unsere fluoreszenzfähigen Mischkristalle mit natürlichen evtl. auch mit synthetischen Edelsteinen der Korundreihe identisch sein könnten, zumal, wie zahlreiche mineralogische Untersuchungen beweisen, die Isomorphie bei geochemischen und kristallochemischen Prozessen eine wichtige Rolle spielt. Diese Überlegung erschien auch deshalb Erfolg versprechend, als R. Klemm Untersuchungen an natürlichen Edelsteinen zufolge früher einmal einen ähnlichen Gedanken zum Ausdruck gebracht hat (22) und die in der Literatur an natürlichen wie synthetischen Korund-Edelsteinen beschriebenen Leuchtphänomene mit denen unserer Aluminiumoxydfluorophore weitgehend übereinstimmten. Darüber hinaus liefert uns die Feststellung, daß an Mischkristallen — also auch bei der auf Mischkristallbildung beruhenden isomorphen Färbung von Edelsteinen, Mineralien usw. — nur Fluoreszenz, nie aber Phosphoreszenz auftritt, ein mehr oder minder sicheres Zeichen für deren Erkennung, das aber bis jetzt fehlte. Da selbst Ultraviolettbelichtung bei manchen Phosphoren, z. B. bei dem Al_2O_3/TiO_2-Phosphor, nicht zur Erregung der Nachleuchtzentren ausreicht, ist diese Lumineszenzuntersuchung nur unter Kathodenstrahlen auszuführen. Im Ultraviolettlicht würden derartige Phosphore fälschlicher Weise als Fluorophore erscheinen.

Man unterscheidet aber außer der isomorphen Mineralfärbung noch die dilute Färbung und die Pigmentierung durch makro- oder mikrokristalline Einschlüsse. Neben diesen „allochromatischen" — durch eingelagerte Fremdsubstanzen bedingten — Färbungen kennt man noch die fremdsubstanzfreie, „idiochromatische" Mineralfärbung, das sind die eigengefärbten Mineralien, wie etwa Schwefel, Malachit usw. Bei der idiochromatischen Färbung ist bereits das Grundmaterial der Farbträger, während bei allochromatischer Färbung ein weißes Mineral durch geringe Mengen farbiger Fremdstoffe pigmentiert wird. Daher kommen, wenn Lumineszenzfähigkeit und Färbung eines Minerals durch dieselbe Substanz bedingt sein sollen, idiochromatisch gefärbte Mineralien für diese Überlegung nicht in Frage. Dieser Gedanke kann jedoch auch nicht auf die Pigmentierung durch makro- oder mikrokristalline (nicht-intramolekular im Gitter des

Grundmaterials verteilte) Einschlüsse übertragen werden, da die Lumineszenzfähigkeit ja an intramolekularen Einbau der aktivierenden (färbenden) Substanz geknüpft ist. Die der Ermittlung der Färbungsursachen dienende „Lumineszenzanalyse" läßt sich somit nur an isomorph und dilut gefärbten Mineralien durchführen. Diese Feststellung fällt jedoch kaum ins Gewicht, da nämlich die Färbung fast aller Mineralien isomorpher oder diluter Natur ist und die anderen Färbungsarten weniger häufig vorkommen. Des großen Färbemittelgehaltes zufolge lassen sich übrigens die idiochromatische und die Einlagerungsfärbung wie deren Ursachen auf spektralanalytischem und chemisch-analytischem Wege leicht nachweisen — Methoden, die bei isomorpher und diluter Färbung durch die oft äußerst geringe Färbemittelkonzentration meistens versagen. Außerdem war bei diesen letzteren Färbungsarten die Auffindung mangels eines geeigneten Unterscheidungsmerkmals zwischen beiden Färbungen ohnehin stark erschwert.

Nach unseren Feststellungen gibt also isomorphe Färbung nur zu Fluoreszenz, dilute Färbung dagegen auch zu Phosphoreszenz Veranlassung. Reine Fluoreszenzfähigkeit tritt, wie hier schon erwähnt sei, nur bei idealer Mischkristallbildung auf. Selbst bei mangelhaft isomorpher Einlagerung bedingt die an sich recht geringe Gitterstörung bereits Nachleuchterscheinungen. — Neben dieser Lumineszenzuntersuchung muß zur Gewinnung eindeutiger Ergebnisse synthetisches, aus reinsten Substanzen und unter saubersten Versuchsbedingungen hergestelltes Material herangezogen werden. Die Synthese läßt erkennen, ob Farbe und Lumineszenz tatsächlich auf denselben Zusatz zurückzuführen sind.

Wir versuchten daher, unsere in kleinkristalliner, pulverförmiger Beschaffenheit vorliegenden Präparate, möglichst ohne Änderung der chemischen Zusammensetzung, zu schmelzen und benutzten hierfür einmal im Prinzip die Methode von Verneuil, die bekanntlich größere Aluminiumoxyd-Einkristalle herzustellen gestattet. Die Pulver wurden in einer aus einem Glasrohr mit dazu passendem Glasstab bestehenden Presse zu 3 mm starken, 1 cm hohen Stäbchen geformt und auf einer Hartporzellanunterlage mit der Knallgasflamme unter vorsichtigem Fächeln zusammengeschmolzen. Der nicht geschmolzene, die Unterlage berührende Teil des Stäbchens wurde verworfen.

Dieses — an sich recht bequeme — Schmelzverfahren versagte leider bei den wichtigsten Präparaten in zwei Punkten. Einmal wur-

den bei dem Schmelzvorgang viele Präparate in ihrer chemischen Zusammensetzung verändert, so ging z. B. der Al_2O_3/Ti_2O_3-Fluorophor in den Al_2O_3/TiO_2-Phosphor über. Fernerhin konnte man unmöglich zwei verschiedene Präparate unter gleichen Bedingungen zum Schmelzen bringen. Letzteres ist aber erforderlich zur Feststellung der Wirkung der einzelnen Färbebestandteile, wenn ein Präparat mehrere färbende Substanzen enthält. Die Schmelzproben des Grundstoffes (Al_2O_3) mit den einzelnen Färbemitteln sind dann nebeneinander unter gleichen Bedingungen auszuführen, damit eindeutige Resultate erzielt werden.

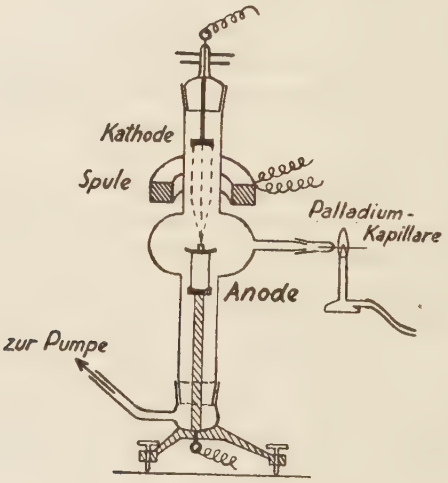


Fig. 2

Wir waren daher gezwungen, eine andere, diese Mängel nicht aufweisende Schmelzmethodik ausfindig zu machen, welche schließlich in dem vor Jahren von Tiede angegebenen Kathodenstrahlofen (23) gefunden wurde — wodurch diese Probleme nun in befriedigender Weise gelöst werden konnten. Bau und Arbeitsweise des Ofens, die in vorerwähnter Arbeit bereits eingehend erläutert sind, seien hier noch einmal kurz wiederholt, da gegen früher eine Reihe von — namentlich auf schnellere Betriebsfähigkeit, kürzere Schmelzzeit und stärkere Schmelzwirkung hinzielenden — Verbesserungen vorgenommen werden konnten.

Der Ofen (s. Fig. 2) ist ein senkrechtes, ca. 50 cm hohes, 5 cm im ∅ betragendes Quarzrohr mit einer kugelförmigen Erweiterung in

der Mitte. Oben kann durch einen Schliff die mit konkaver Strahlungsfläche versehene Aluminiumkathode eingesetzt werden. Desgleichen läßt sich am unteren Ende des Rohrs die aus Messing bestehende Anode gasdicht aufsetzen. Die Anode trägt zwei senkrechte, bis in die Gegend des Brennflecks (Brennpunkt) der Kathode reichende Arme, zwischen die zur Aufnahme der Schmelzproben ein kleines mit Ausschnitten versehenes Porzellantellerchen fest eingeklemmt werden kann. Um das zeitraubende Evakuieren des Ofens möglichst abzukürzen und dadurch eine schnellere Betriebsfähigkeit zu gewährleisten, wurde der Durchmesser der zur Pumpe führenden Leitung recht weit (2 cm) gehalten und zum besseren Druckausgleich ein 3 Ltr.-Kolben der Leitung eingefügt. Auf einem seitlichen Ansatz war am Ofen schließlich noch ein Glasrohr mit angeschmolzener Palladiumkapillare angebracht. Da dieses Kapillarröhrchen bekanntlich bei Rotglut Wasserstoffspuren durch das Metall hindurchdiffundieren läßt, wenn es mittels eines Bunsenbrenners erhitzt wird, konnten wir so ein (je nach dem Erhitzungsgrad des Röhrchens) bestimmtes Vakuum — das zum Betrieb der gashaltigen Röhre notwendig war — wie eine stark reduzierende Atmosphäre im Ofen andererseits einhalten. Das Evakuieren des Ofens geschah, wie üblich, dreistufig durch Hausvakuum, Kapselölpumpe und Quecksilberdampfstrahlpumpe. Die zum Schmelzen unserer 3 mm starken Aluminiumoxydstäbchen notwendige Leistung betrug etwa 1000 Watt, die Sekundärspannung am Ofen etwa 60 000 Volt, die mittels eines großen Induktoriums und Quecksilberturbinenunterbrechers aus dem Gleichstromnetz umgeformt war.

Zur Erhöhung der Schmelzwirkung des von der Kathode ausgehenden Elektronenstrahls legten wir außen um den Ofen zwischen Kathode und unsere zu schmelzenden Stäbchen eine „magnetische Sammellinse", wie sie von Ruska und Knoll (24) für Zwecke ihres Oszillographen entwickelt worden ist.*) Diese „Linse" ist eine aus 1100 Windungen eines ½ mm starken Kupferdrahtes bestehende flachzylinderförmige Spule, die ganz von einem — auf der Innenseite ringförmig geschlitztem — Eisenmantel umgeben ist. Die Höhe der Spule betrug 5 cm, der innere Durchmesser 9 cm, der äußere 16 cm. Die zum Betrieb der Spule notwendige Spannung war dem Gleichstromnetz in Potentiometerschaltung entnommen.

Wir konnten so durch beliebige Einschnürung des Kathoden-

*) Wir danken auch hier Herrn Privatdozent Dr. Max Knoll für freundliche Hilfe.

strahlenbündels (je nach der angelegten Spannung) und scharfe Einstellung des Brennfleckes auf unsere zu Stäbchen gepreßten Substanzen gegen früher erheblich gesteigerte Wirkungen erzielen. Ferner war es nun möglich, die von magnetischem Material (Fe_3O_4) verursachte Ablenkung des Kathodenstrahls wirksam aufzuheben und besonders auch die Unterlage der Stäbchen (Hartporzellan) der Schmelzwirkung zu entziehen. Wir erhielten so ganz befriedigende und für unsere wissenschaftlichen Zwecke ausreichende Resultate. Für eine direkte Synthese von Edelsteinen waren aber unsere apparativen Einrichtungen nicht brauchbar, da deren Dimensionen hierfür zu klein gehalten waren und andererseits größere, vollkommen durchsichtige Aluminiumoxyd-Einkristalle (Korundedelsteine) nur durch stufenweises Aufschmelzen dünner Schichten hergestellt werden können, was unsere Apparaturen aber nicht zuließen.

Unsere Schmelzproben erlaubten vergleichende Untersuchungen hinsichtlich der Lumineszenz und der Eigenfarbe mit den natürlichen wie synthetischen Edelsteinen vom Korundtypus. Zu besonderem Vorteil gereichte uns hierbei, daß wir über ein synthetisches Material verfügten, das im Gegensatz zu den im Knallgasgebläse hergestellten Schmelztropfen auch in den färbenden Zusätzen chemisch wohldefiniert war. Wir konnten je nach der Oxydationsstufe z. B. mit Vanadin-Zusätzen gleich drei verschiedene Färbungen im Aluminiumoxyd hervorrufen, wodurch andererseits ein reichhaltiges Material zu diesen Untersuchungen bereit stand.

Unsere Arbeitsweise stützte sich in erster Linie auf die an natürlichen wie synthetischen Korunden (nur bei Kathodenstrahlerregung!) beobachtete oder auf die in der Literatur beschriebene Lumineszenz. Das — evtl. spektroskopisch zu zerlegende — Emissionslicht kann zur Identifizierung der Banden dienen. Ein Vergleich mit unseren Schmelztropfen in Bezug auf Eigenfärbung wird dann zu erkennen geben, ob Färbung und Lumineszenz tatsächlich auf dieselben Zusätze bzw. Verunreinigungen zurückführbar sind. Wenn der zu untersuchende Edelstein eine Lumineszenzfähigkeit nicht aufweist („inaktiv" ist), kann sich der Vergleich nur auf die Eigenfärbung erstrecken. Für den speziellen Fall des Edelkorunds wird aber hierbei isomorphe Färbung auszuschließen sein, da — wie wir ja festgestellt haben — alle mit α-Al_2O_3 isomorphen Substanzen in Mischkristallbildung mit Aluminiumoxyd Lumineszenzerscheinungen bedingen. Inaktive Edelkorunde können daher nur dilut oder durch „Einlagerungen" gefärbt sein. Dieser Gruppe sind außerdem d i e technisch-

synthetischen Korunde hinzuzurechnen, deren Lumineszenz nicht von Färbungszusätzen herrührt. Diese durch unreine Ausgangsstoffe bedingte Lumineszenz besteht in der Regel aus blauroter Fluoreszenz mit schwacher Phosphoreszenz — entsprechend einem Gemisch der Emissionen der in jedem hocherhitzten technischen Aluminiumoxyd als Verunreinigung zu findenden Al_2O_3/Cr_2O_3- und Al_2O_3/TiO_2-Phosphore. Der zusatzfreie, farblose synthetische Korund weist demgemäß den gleichen Lumineszenzeffekt auf.

Schließlich war bei den vergleichenden Untersuchungen noch die Beeinflussung des Farbtones durch das in sämtlichen Edelkorunden zu findende Eisen zu berücksichtigen. Da namentlich Natursteine relativ viel daran enthalten (etwa 1% Fe), so wird anzunehmen sein, daß zumindest ein Teil dieses Eisens isomorph als Sesquioxyd in das Aluminiumoxydgitter eingelagert ist. Eisen in isomorpher Form erteilt aber dem Korund — wie noch zu zeigen ist — einen gelben bis gelbbraunen Farbton, der in der Tat auch an vielen natürlichen Edelkorunden zu beobachten ist.

Die Lumineszenz wird ebenfalls durch diesen hohen Eisengehalt beeinflußt werden, da Eisen bekanntlich die Lumineszenzfähigkeit herabmindert oder gar vernichtet. Dementsprechend werden Steine mit gelblichen Farbtönen nur geringe Leuchteffekte aufweisen.

Bevor wir über unsere Ergebnisse berichten, sei noch kurz auf die Färbungen natürlicher wie synthetischer Edelkorunde und deren Bezeichnungen eingegangen. Der Korund ist ein in beinahe allen Farbtönungen bekannter Edelstein. Rote Steine werden als „Rubine", die andersfarbigen Steine als „Saphire" bezeichnet, insbesondere versteht man unter dem Saphir die blaue Varietät, dem in der Natur am häufigsten zu findenden Edelkorund. Daneben kennt man „weiße", „gelbe", „grüne" Saphire usw. Ein auffallend gelb bis gelbroter Stein führt den Namen „Padparadscha".

2. Spezieller Teil.

a) Al_2O_3/Cr_2O_3-Mischkristalle und durch Chrom gefärbte Edelsteine des Korundtypus. (Rubin).

Beim Rubin ist als färbende Substanz stets Chrom bzw. Chromoxyd vermutet worden. Während in den kaum mehr zu unterscheidenden Kunstrubinen zum Hervorbringen des leuchtend roten Farbtons etwa 2—2,5% Chromoxyd als Schmelzzusatz zum Alu-

miniumoxyd erforderlich sind, ließ sich in Naturrubinen bis jetzt ein Chromgehalt chemisch n i c h t nachweisen. Erst in letzter Zeit ist es gelungen, wenigstens auf spektroskopischem Wege die Anwesenheit von Chrom in den Natursteinen sicherzustellen (25). Auch die charakteristische Emission des Al_2O_3/Cr_2O_3-Fluorophors, die mit der des Natur- wie des Kunstrubins identisch ist, deutet auf das Chrom als Farbträger des Rubins. Über den Zustand des Chromoxyds im Aluminiumoxydgitter herrschen verschiedene Ansichten. Obwohl der Rubin meistens als Musterbeispiel einer isomorphen Färbung hingestellt wird, rechnet z. B. B r a u n s (26) diesen unter die dilut gefärbten Mineralien, weil nach seiner Meinung ein Al_2O_3/Cr_2O_3-Mischkristall — der Eigenfarbe des Chromoxyds entsprechend — grün gefärbt sein müßte. Die Ansicht der isomorphen Einlagerung wurde ihrerseits auf die Beständigkeit der Rubinfärbung allen chemischen wie physikalischen Einflüssen gegenüber gestützt, denn Mischkristallfärbungen sollen im Gegensatz zu den anderen allochromatischen Färbungen durch große Stabilität ausgezeichnet sein. Letzteres kann jedoch nicht allgemeingültig sein, da die Stabilität von Mineralfärbungen offenbar in viel höherem Maße von dem chemischen und physikalischen Verhalten der färbungsverursachenden „Verunreinigung" — hier dem Chromoxyd — abhängt. Mischkristallfärbungen mit unbeständigen Färbesubstanzen — wie z. B. beim blauen Saphir — werden demzufolge trotz isomorpher Einlagerung leicht durch äußere Einflüsse veränderbar sein (s. unten). Eine gewisse Stabilisierung der Färbung durch isomorphen Einbau der farbgebenden Substanz läßt sich zwar nicht leugnen, was wir ja auch insofern an unseren Fluorophoren bestätigen konnten, als durch Mischkristallbildung mit Aluminiumoxyd das lumineszenzverursachende (bzw. färbende) Oxyd weit über seinen Zersetzungs- oder Umwandlungspunkt hinaus stabilisiert wurde. Doch darf hieraus die Mischkristallbildung noch nicht als Alleinursache der Beständigkeit von Mineralfärbungen hergeleitet werden, die beim Rubin wohl mehr der Unveränderlichkeit des Chromoxyds zuzuschreiben ist.

Auf Grund der Lumineszenzerscheinungen erweist sich der Rubin als isomorph gefärbte Substanz — das Fehlen jeden Nachleuchtens beim Naturrubin spricht sogar für ideale Mischkristallbildung. Kunstrubine wie unsere aus reinstem Al_2O_3 und Cr_2O_3 hergestellten roten Schmelzproben zeigten demgegenüber (nur unter Kathodenstrahlen!) noch ein sehr schnell abklingendes schwaches Nachleuchten, das sich aber von dem langanhaltenden Nachleuchten der Phosphore stark

unterscheidet. Allerdings soll es vereinzelt gelungen sein, auch nachleuchtfreie (?) Rubine zu synthetisieren. Diese scheinbar geringfügigen Lumineszenzunterschiede, die übrigens wohl als Erkennungsmerkmal der natürlichen Rubine den Kunstprodukten gegenüber mitherangezogen werden können, beruhen auf der recht verschiedenen Entstehungszeit und dem damit zusammenhängenden verschiedenen Chromgehalt beider Steine, sowie auf der Titanverunreinigung synthetischer Rubine. Die spektrale Zerlegung des Rubin-Phosphoreszenzlichtes zeigt nämlich neben der an ihrer Linienform leicht kenntlichen Al_2O_3/Cr_2O_3-Bande noch die des Al_2O_3/TiO_2-Phosphors.

Der für das Nachleuchten des Kunstrubins mit verantwortlich zu machende Titangehalt rührt aus dem zur Darstellung verwendeten Ausgangsstoff, dem technischen Ammoniumalaun, her. (Die bei der Alaundarstellung zum Aufschluß des aluminiumoxydhaltigen Rohmaterials benötigte Schwefelsäure löst neben dem Aluminiumoxyd sämtliches Titan als Titanylsulfat, das so in den zur Edelsteinsynthese bestimmten Ausgangsalaun gelangt.) Bei der Verneuil'schen Korundsynthese (Knallgasflamme) geht — wie noch zu zeigen ist — evtl. Titangehalt dann stets in den Al_2O_3/TiO_2-Phosphor über.

Mineralgenetisch wichtig und interessant ist das durch den — im Gegensatz zum Naturrubin — recht hohen Chromgehalt und durch die kurze Entstehungsdauer bedingte Nachleuchten synthetischer Steine. Wie beim Naturrubin auch das Versagen des chemischen Chromnachweises vermuten läßt, bewirkt die Natur in den langen Zeiträumen der Entstehung der Rubine die gleiche Färbung wie bei den Kunstrubinen mit nur winzigen Chromoxydmengen, im Höchstfall etwa 0,1%. Die durch die Einlagerung des Chromoxyds bedingten Gitterstörungen konnten sich weitgehend ausgleichen.

Anders dagegen beim Kunstrubin. Namentlich bei der praktisch allein durchführbaren Verneuil'schen Synthese werden Chromoxydeinlagerung und Gitterausgleich auf wenige Sekunden zusammengedrängt. Da selbst unter günstigsten Bedingungen — wie etwa feinste Durchmischung der reagierenden Stoffe auf chemischem Wege und Anwendung hoher Temperaturen — eine gewisse endliche Zeitspanne für jeden Platzwechsel erforderlich ist, so kann bei der Synthese des Kunstrubins der Chromoxydzusatz wohl in das Aluminiumoxydgitter einwandern, sich aber in einer derart kurzen Reaktionszeit nicht spannungsfrei im Gitter verteilen. Die dadurch verursachte Gitterstörung, die noch durch den hohen Chromoxyd-

zusatz begünstigt wird, ruft so das Nachleuchten des synthetischen Rubins hervor.

Dieselben Lumineszenzunterschiede zwischen natürlichem und synthetischem Material weist übrigens auch das mit isomorphem Mangansilikat aktivierte Zinksilikat auf. Hier ist das Naturprodukt (Willemit) auch nur fluoreszenzfähig, das Kunstprodukt weist dagegen starke Phosphoreszenzfähigkeit auf, die bei langdauerndem Erhitzen infolge Spannungsausgleichs im Gitter allmählich abnimmt.

Beim synthetischen Rubin wird sich also der größte Teil des Chromoxyds nur in dilutem Zustand im Wirtgitter (α-Al_2O_3) befinden. Und da dilut verteiltes Chromoxyd, seiner Eigenfarbe gemäß, den Korund nur grün anfärben kann, kompensiert nun offenbar dieses Grün einen entsprechenden Teil des durch den Platzwechsel $Al_2O_3 \rightleftarrows Cr_2O_3$ aufgetretenen „Rubinrot" zu weiß und entzieht so diesen Teil der Färbung. Das übrig bleibende Rot ist daher durch Anwendung größerer Chromoxydmengen zu verstärken, denn je höher der Prozentsatz daran, desto mehr „Restrot" bleibt übrig, um so tiefer die Färbung. In der Tat konnten wir durch vorsichtiges Erhitzen eines grünen Al_2O_3/Cr_2O_3-Gemenges (2,5% Cr_2O_3) auf die unterste Platzwechseltemperatur (1250°) im geeigneten Augenblick ein Pulver von weißer Eigenfarbe gewinnen, bei dem der Platzwechsel so weit fortgeschritten war, daß das entstandene Rot das übriggebliebene Grün gerade zu weiß kompensiert. Weiteres Erhitzen färbte das Gemisch dann natürlich rot. — Für diese Auffassung würde noch sprechen, daß die anderen — wie der Rubin auch nur teilweise — isomorph gefärbten synthetischen Korunde, bei denen infolge der Färbungsverhältnisse diese Kompensation nicht auftreten kann, wesentlich geringere Färbezusätze (Saphir z. B. 0,2%) benötigen.

Der synthetische Rubin ist, im Hinblick auf die schwache Kathodophosphoreszenz und die offenbar vorhandene Farbkompensation, weder rein isomorph noch rein dilut gefärbt, während der Naturrubin durch seine Ausgeglichenheit im Gitterbau — kenntlich an dem Fehlen des Nachleuchtens — eine rein isomorphe Färbung darstellt.

Eine völlig dilute Verteilung des Chromoxyds im Aluminiumoxyd müßte wohl an einer mindestens teilweise auftretenden grünen Färbung — der Eigenfarbe des Chromsesquioxyds entsprechend — sich zu erkennen geben. Das Auftreten der roten Färbung kann wohl nur durch vollkommenen Platzwechsel im gleichartigen Gitter erklärt

werden (27). In den geochemischen Prozessen ist ein spannungsloser Ausgleich bei isomorphem Gitterbau wohl verständlich.

Weil bei der Beschreibung blauer Natursaphire darauf zurückzukommen sein wird, muß schließlich noch auf die Beeinflussung des Rubinfarbtones — und auch der Fluoreszenz — durch Eisen bezw. Eisensesquioxyd aufmerksam gemacht werden. So erteilt in den siamesischen Rubinen das neben Chromoxyd offenbar auch isomorph eingelagerte Eisenoxyd diesen Steinen den gelbroten bis bräunlichen Farbton. Außerdem ist durch das Eisen die Chromfluoreszenz dieses Rubins in der Intensität sehr geschwächt. Daß neben dem Chromoxyd tatsächlich isomorphes Eisenoxyd im Gitter vorhanden ist, geht aus der gelbroten Fluoreszenz des Steins im hohen Kathodenvakuum hervor (Emission des Al_2O_3/Fe_2O_3-Fluorphors). Überhaupt scheinen alle Naturrubine Spuren isomorph eingelagerten Eisensesquioxyds zu enthalten, denn bei Literaturangaben über die Lumineszenz natürlicher Rubine wird häufig berichtet, daß die Steine im hohen Vakuum bei Kathodenstrahlerregung „mehr gelbrot" (statt der tiefroten Chromfluoreszenz) leuchten.

b) **Al_2O_3/Fe_2O_3-Mischkristalle und durch Eisen gefärbte Edelsteine des Korundtypus. (Gelber Saphir).**

Der Al_2O_3/Fe_2O_3-Fluorophor lieferte im Kathodenstrahlofen grauweiße bis weiße — im Gegensatz zum Ausgangspulver — nicht mehr leuchtfähige Schmelztropfen. Infolge des reduzierend wirkenden Elektronenaufpralls scheint das Eisensesquioxyd in das Oxyduloxyd übergegangen zu sein, womit das Auftreten der Graufärbung und das Fehlen der Fluoreszenz erklärt ist. Im Knallgasgebläse erhält man in der Regel auch grauweiße Schmelzproben. Unterwirft man aber die Schmelzkugeln in derselben Flamme bei Gelbglut (1200°) einer oxydativen Nachbehandlung, so färben sich die Tropfen goldgelb bis braungelb und zeigen nun — allerdings abgeschwächt — dieselbe Fluoreszenz wie die pulverförmigen Ausgangsstoffe. Das Auftreten der gelben Farbe wird etwa folgendermaßen zu erklären sein: Eisensesquioxyd zerfällt nämlich unterhalb der zur Schmelzung der Proben nötigen Temperatur (2050°) in das Oxyduloxyd und kann daher nur als solches in der flüssigen Schmelze enthalten sein. Der Zerfall des reinen Fe_2O_3 setzt bei 1350° ein und ist bei 1400° bereits quantitativ, doch läßt sich das entstandene Oxyduloxyd durch einstündiges Erhitzen bei 1100° bis 1200° wieder vollständig in das Sesquioxyd überführen (Gmelin-Kraut, Bd. Eisen). Je länger also der geschmolzene Tropfen bei Gelbglut (1200°) nachbehandelt wird, desto mehr Sesqui-

oxyd bildet sich zurück, wobei nun die durch das Oxyduloxyd bedingte Graufärbung in eine Gelbfärbung des Tropfens umschlägt. An aus Aluminiumoxyd-Eisenoxyduloxydmischungen hergestellten Schmelzkugeln lassen sich dieselben Färbungsverhältnisse beobachten.

Die Gelbfärbung stellt eine isomorphe Einlagerung von Fe_2O_3 in Al_2O_3 dar, was durch die Fluoreszenzfähigkeit (keine Kathodophosphoreszenz!) und durch die Darstellungsweise dieser Proben (Oxydation des Oxyduloxyds zum Sesquioxyd) bestätigt wird. Wie beim ungeschmolzenen Al_2O_3 Fe_2O_3-Fluorophor erfordert der gelbe Farbton hohe Eisenzusätze, die auch hier wieder mit dem leichten Zerfall des Eisensesquioxyds zu begründen sind, zumal alle Schmelztropfen, namentlich die mit starkem Eisengehalt, nebenbei leicht graue Farbtöne aufweisen.

Eisen in isomorpher Einlagerung erteilt also dem Korund gelbe bis gelbbraune Färbung, worauf auch bereits früher hingewiesen werden konnte; es ist somit wahrscheinlich, daß in der Natur durch Eisensesquioxyd gefärbte Korunde vorkommen (gelber Saphir). Die (nach der Literatur) an diesen Saphiren beobachteten Lumineszenzerscheinungen stimmen (der Beschreibung nach) sogar weitgehend mit denen unseres Eisenfluorophors überein: Das Fehlen eines Nachleuchtens deutet auf isomorphe Färbung, und da in isomorpher Einlagerung als einziges Sesquioxyd das Eisensesquioxyd (vielleicht auch Rhodiumsesquioxyd, s. unten) den Korund gelb anfärbt, so bliebe dieses demnach nur als Färbungsursache der gelben Saphire — namentlich wohl der bräunlichgelben — übrig.

Bemerkenswert ist die starke Fluoreszenzhelligkeit dieser Steine, während unsere künstlichen, geschmolzenen wie ungeschmolzenen, Al_2O_3 Fe_2O_3-Fluorophore ja nur schwache Lumineszenzeffekte aufweisen. Die Erklärung wird — wie beim Naturrubin — in den langdauernden Entstehungsprozessen der natürlichen Korunde zu suchen sein. Unsere synthetischen gelben Schmelztropfen enthalten infolge der kurzen Entstehungszeit wohl das meiste Eisensesquioxyd in der δ-Form, der bei der Herstellungstemperatur allein beständigen Modifikation, und der geringe durch das Aluminiumoxyd zwangsweise in der isomorphen α-Form eingelagerte Bruchteil an Eisensesquioxyd reicht offenbar zur Bildung stärkerer Fluoreszenzfähigkeit nicht aus.

c) Al_2O_3/Ga_2O_3-Mischkristalle.

Unser Al_2O_3 Ga_2O_3-Fluorophor schmolz im Kathodenstrahlofen wie in der Knallgasflamme zu einer ungefärbten, bisweilen schwach weißlichen Masse zusammen. Das Galliumoxyd wurde von uns bis

zu 4% des Aluminiumoxydgewichtes zugesetzt, da nach v. Wartenberg und Reusch (l. c.) in Al_2O_3/Ga_2O_3-Schmelzen nur bis höchstens 5% Galliumsesquioxyd Mischkristalle der α-Formen gebildet werden. Die Schmelzproben zeigten dieselbe Fluoreszenz ohne Nachleuchten wie die pulverförmigen Ausgangsstoffe. Das farblose Galliumsesquioxyd kann natürlich für gefärbte Edelsteine nicht in Frage kommen, jedoch wird in natürlichen Korunden die Anwesenheit von Galliumspuren aus geochemischen Gesichtspunkten nicht auszuschließen sein.

d) **Al_2O_3/Rh_2O_3-Mischkristalle.**

Da Rhodiumsesquioxyd nur in stark oxydierender Atmosphäre beständig ist, konnten Schmelzproben des Al_2O_3/Rh_2O_3-Fluorophors nur in der Knallgasflamme hergestellt werden (oxydierende Nachbehandlung!). Die so erhaltenen grauen bis graublauen Schmelztropfen zeigten die orangefarbene Fluoreszenz des pulverförmigen Präparats. Wie die Graufärbung vermuten läßt, ist offenbar der Zerfall des Sesquioxyds zu metallischem Rhodium selbst bei stärkst oxydierender Flamme nicht zu verhindern, und die geringen, durch den Korund zwangsweise stabilisierten Sesquioxydspuren genügen zwar für die Fluoreszenzfähigkeit, nicht aber für eine Mischkristallfärbung — deren evtl. Auftreten bei diesem Schmelzverfahren durch die unvermeidbare Rhodiumausscheidung ohnehin nicht einwandfrei erkannt werden könnte. Wenn es mit neuartigen Hilfsmitteln gelingt, diesen Zerfall des Sesquioxyds zu unterdrücken, so ist anzunehmen, daß auch das stark eigengefärbte Rh_2O_3 — wie die übrigen eigengefärbten, mit α-Al_2O_3 isomorphen Sesquioxyde — dem Korund irgendeine Färbung erteilt. Da der pulverförmige Fluorophor leicht gelb gefärbt ist, wäre eine gelbe Eigenfarbe des Al_2O_3/Rh_2O_3-Mischkristalls denkbar. Diese — beim ungeschmolzenen Präparat vielleicht auch auf die im Ton ähnliche Fluoreszenz zurückführbare — Gelbfärbung gewinnt jedoch aus anderen Gründen an Wahrscheinlichkeit, als nämlich die Eigenfärbung aller geschmolzenen wie ungeschmolzenen Aluminiumoxyd-Mischkristall-Fluorophore ungefähr der Eigenfarbe des dreiwertigen Metall-Ions des zugesetzten Oxyds entspricht. Wie Tabelle II zeigt, gilt diese Regel ohne Ausnahme. Da das $Rh^{\cdots}$ gelbrot gefärbt ist, könnte somit der großkristalline Al_2O_3/Rh_2O_3-Mischkristall die gelbe Eigenfärbung des ungeschmolzenen Präparates aufweisen.

Das Rh_2O_3 müßte demzufolge den Korund dunkelgelb bis gelbrot anfärben. Es wäre denkbar, daß in einigen gelbroten Natursaphiren

(Padparadscha) isomorph eingelagertes Rhodiumsesquioxyd deren Färbung verursachen könnte. Die an diesen Steinen beobachtete Lumineszenzfarbe (gelbrot ohne Nachleuchten) steht einer solchen Behauptung nicht entgegen. Es wäre darum interessant, gelbrote Saphire auf evtl. Rhodiumgehalt spektroskopisch zu untersuchen.

Tabelle Nr. II.

Farbe der dreiwertigen Ionen		Farbe des Mischkristalls	
$Ti^{\cdots}$	blauviolett	Al_2O_3/Ti_2O_3	blauviolett
$V^{\cdots}$	grün	Al_2O_3/V_2O_3	graugrün
$Cr^{\cdots}$	violettrot	Al_2O_3/Cr_2O_3	blaurot
$Fe^{\cdots}$	gelbbraun	Al_2O_3/Fe_2O_3	gelbbraun
$Ga^{\cdots}$	farblos	Al_2O_3/Ga_2O_3	farblos
$Rh^{\cdots}$	rotgelb	Al_2O_3/Rh_2O_3	?

e) Al_2O_3/V_2O_3-Mischkristalle und durch Vanadin gefärbte Edelsteine des Korundtypus. (Alexandritartiger Saphir usw.).

Der Al_2O_3/V_2O_3-Fluorophor gab im Kathodenstrahlofen graugrüne Schmelzen, die im künstlichen Licht violettrot erschienen. Die Lumineszenz entsprach der des ungeschmolzenen Pulvers, gelb bis gelbrosa ohne Nachleuchten.

Bei reduzierender Flamme erhält man im Knallgasgebläse aus dem pulverförmigen Fluorophor dieselben graugrünen, bei Lampenlicht roten, fluoreszenzfähigen Schmelzkugeln, nur ist der Farbton hier unreiner, etwas gelblich. Je höher der Sauerstoffgehalt der Flamme, desto mehr weicht die grüne Färbung dem gelben Ton und geht schließlich in ein sattes Braungelb über. Dieser Farbton läßt sich auch — wie bei den eisensesquioxydhaltigen Schmelzkugeln — durch oxydative Nachbehandlung der grünen Tropfen bei schwacher Gelbglut (ca. 1100°) erzielen. Das Fluoreszenzlicht dieser Schmelzproben wird mit zunehmender Gelbfärbung immer schwächer und fehlt den rein gelben Tropfen vollkommen. — Mit dem gleichen Erfolg kann man übrigens für die Schmelzversuche statt der Al_2O_3/V_2O_3-Fluorophore auch Aluminiumoxyd-Vanadinsäuremischungen als Ausgangsmaterialien verwenden.

Das Auftreten der Gelb- und der Grünfärbung wird folgendermaßen zu erklären sein. Vanadinsäure (V_2O_5) zerfällt, wie schon erwähnt, oberhalb 1500° bereits an der Luft quantitativ in das Sesquioxyd. Da die zum Schmelzen der Proben nötige Temperatur ober-

halb 1500° liegt, wird bei der Herstellung der Schmelzkugeln stets das Sesquioxyd erhalten, selbst wenn das Vanadin als Pentoxyd zugegeben war. Andererseits nimmt das entstandene Sesquioxyd beim Erhitzen unterhalb 1500° Sauerstoff auf und läßt sich auf diesem Wege wieder in das Pentoxyd überführen. Je länger also die primär entstehenden grün gefärbten Proben (Sesquioxyd!) der oxydierenden Nachbehandlung unterworfen werden, desto mehr Pentoxyd wird sich zurückbilden; die Farbe der Tropfen muß daher immer mehr in gelb (Pentoxyd) übergehen.

Wie auch die Lumineszenzverhältnisse nahelegen, stellen die grünen, den charakteristischen Farbwechsel bei Lampenlicht aufweisenden Schmelzproben eine isomorphe Einlagerung von V_2O_3 in Al_2O_3 dar, während die nicht fluoreszenzfähigen gelben Schmelztropfen ihre Färbung dilut eingelagerter, nichtisomorpher Vanadinsäure verdanken. Die dilut intramolekulare Verteilung des Pentoxyds in den gelben Proben ergibt sich aus dem Übergang der grünen, isomorph intramolekular gefärbten zu den gelb gefärbten Schmelztropfen. Zu dieser Gelbfärbung sind übrigens — im Gegensatz zur Grünfärbung — reichliche Vanadinzusätze erforderlich, was wohl auf die starke Flüchtigkeit des Vanadiumpentoxyds bei hohen Temperaturen zurückzuführen sein wird.

Ferner untersuchten wir die Schmelzbarkeit dieser Aluminiumoxyd-Vanadinsäuremischungen im Kathodenstrahlofen. Gelbe Schmelztropfen (Al_2O_3/V_2O_5) waren, wie vorauszusehen, auf diesem Wege nicht herstellbar. Bei kurzer Schmelzzeit und schwacher Stromzufuhr wurden, was uns zunächst überraschte, grünlichblaue Schmelzproben erhalten. Bei dem Versuch, diese blauen Proben durch längere Schmelzzeit und stärkere Stromzufuhr (erhöhte Reduktionswirkung) in dickeren Schichten herzustellen, gingen diese in die Al_2O_3/V_2O_3-Schmelztropfen über, die an dem Farbwechsel und an der gelben Fluoreszenz leicht zu identifizieren sind. Die blauen Schmelzproben waren nicht lumineszenzfähig.

Da die blaugefärbten Produkte durch schwache Reduktion aus Al_2O_3/V_2O_5-Gemischen entstehen und bei weiterer Reduktion in die Al_2O_3/V_2O_3-Präparate übergehen, muß bei diesen Proben die Oxydationsstufe des Vanadinzusatzes sich zwischen der drei- und der fünfwertigen befinden. In der Tat ist ein vierwertiges Vanadinoxyd — das Tetroxyd (V_2O_4) — bekannt, welches marineblau gefärbt ist. — Zusammenfassend können wir über die Färbungen des Vanadins im Aluminiumoxyd feststellen:

Fünfwertiges Vanadin liefert mit Al_2O_3 gelbe, vierwertiges blaue Schmelzproben, schließlich gibt dreiwertiges Vanadin in isomorpher Einlagerung graugrüne Schmelztropfen, die bei künstlichem Licht violettrot erscheinen. Lumineszenzfähig sind nur die isomorphen Sesquioxydfärbungen, deren Emissionen der des Al_2O_3/V_2O_3-Fluorophors entsprechen; sie zeigen allein den charakteristischen Farbwechsel.

Dieser Farbwechsel läßt erkennen, daß einer der interessantesten Edelkorunde, der sog. „alexandritartige Saphir", mit dem durch V_2O_3 isomorph gefärbten Korund übereinstimmt. Auch die am alexandritartigen Saphir zu beobachtenden Lumineszenzerscheinungen sind mit denen des Al_2O_3/V_2O_3-Fluorophors wie mit denen unserer Schmelzproben identisch. So wird bei Literaturangaben über die Lumineszenz des alexandritartigen Saphirs stets auf das fehlende Nachleuchten hingewiesen, was die Behauptung des isomorphen Einbaues also bestätigt. Ferner ist bekannt, daß der synthetische alexandritartige Saphir zur Färbung Zusätze von Vanadiumsalzen erhalten soll (28). Die — übrigens recht selten vorkommenden — natürlichen Steine werden meistens in Vergesellschaftung blauer Saphire gefunden und sind wohl gleich diesen in reduzierender Umgebung entstanden.

Die Blaufärbung des synthetischen Korunds durch Vanadin wird durch das blaugefärbte Tetroxyd (V_2O_4) hervorgerufen. In der Tat sind synthetische blaue Saphire bekannt, in denen Vanadiumgehalt festgestellt worden ist (29).

Die — in der Knallgasflamme nur schwer herstellbare — Gelbfärbung des Korunds durch fünfwertiges Vanadin wird, wie festgestellt wurde, besser durch oxydative Nachbehandlung bei heller Rotglut der durch V_2O_3 isomorph gefärbten Proben erhalten. Ein gelber bis gelbroter synthetischer Edelkorund, der nach der bereits erwähnten natürlichen gelbroten Korundspezies als „synthetischer Padparadscha" bezeichnet wird, soll, der Literatur zufolge, seine Färbung Vanadinsalzen verdanken (30). Die Gelbfärbung dieser künstlichen Steine scheint bei der technischen Synthese auch erst durch oxydative Nachbehandlung erhalten zu werden, worauf jedoch hier nicht näher eingegangen werden kann. Orangefärbung des synthetischen Padparadscha wird durch gleichzeitigen Zusatz von Chromoxyd und Vanadinsäure erzielt; demgemäß konnten wir an derart gefärbten Steinen die Emission des Al_2O_3/Cr_2O_3-Fluorophors beobachten. Überhaupt lassen sich in Kombination mit Chromsesquioxyd und Vanadinoxyden verschiedener Wertigkeitsstufen — wie auch anderen färben-

den Oxyden — weitere Edelkorunde synthetisieren. Die spektrale Zerlegung der Kathodolumineszenz kann zur Entwirrung der farbgebenden Komponenten beitragen.

f) Al_2O_3/Ti_2O_3-Mischkristalle und durch Titan gefärbte Edelsteine des Korundtypus. (Blauer Saphir.)

Während beim Rubin von jeher das Chrom als farbgebende Substanz vermutet wurde, war bis vor etwa 25 Jahren über das Färbemittel des blauen Saphirs nichts bekannt. Da der blaue Saphir in der Regel beim Glühen (an der Luft) seine Farbe verliert, sind oftmals organische Substanzen als Ursache der Blaufärbung angegeben worden. Gegen diese Auffassung spricht schon z. B. das spezifische Gewicht des Saphirs, das nämlich stets höher als das des farblosen Korunds ist (4,05 gegen 4,00), und organische Substanzen eher eine Verringerung dieser hohen Dichte hervorrufen müßten.

Die entscheidende Wendung trat erst ein, als Verneuil (31) mehrere natürliche Vorkommen des Saphirs chemisch analytisch untersuchte und es ihm gelang, in diesen Steinen Titan nachzuweisen, das bis dahin als farbgebendes Element des Korunds unbekannt war. Daraufhin an synthetischen Korunden mit Titanoxyden angestellte Färbungsversuche blieben zunächst erfolglos, denn es zeigte sich, daß neben dem Titan auch das zweite im Natursaphir zu findende Element, das Eisen, zum Hervorrufen der Blaufärbung unbedingt erforderlich ist. Jedoch durfte bei diesen Versuchen das Eisen nicht als Sesquioxyd — der Form, in der es offenbar in Natursaphiren vorkommt —, sondern merkwürdigerweise nur als Oxydul-oxyd (Magnetit) zugesetzt werden, andernfalls blieb die Färbung aus. Als Optimaldosis ermittelte Verneuil einen Zusatz von 0,5% TiO_2 und 1,5% Fe_3O_4. Die so hergestellten Kunstsaphire unterschieden sich aber trotz der offensichtlich gleichen Färbemittel auffällig von den Natursteinen, namentlich in den Lumineszenzerscheinungen. Während die blauen Natursaphire in der Regel weinrote Kathodofluoreszenz ohne Nachleuchten aufweisen, leuchteten die synthetischen Steine unter Kathodenstrahlen blau bis weißblau mit merklicher Phosphoreszenz. Obwohl später wesentlich geringere Titan- und Eisenzusätze zur Herstellung blaugefärbter Schmelzbirnen benötigt wurden, sind die Lumineszenzerscheinungen an synthetischen Saphiren dieselben geblieben. In neuester Zeit soll es allerdings mitunter gelungen sein, einen synthetischen Saphir mit roter Lumineszenz darzustellen.

Unser Aluminiumoxyd-Titansesquioxyd-Fluorophor ließ sich nur im Kathodenstrahlofen zu einer blaugefärbten Masse zusammenschmelzen und zeigte die unveränderte weinrote Fluoreszenz des pulverförmigen Materials. Im Knallgasgebläse bilden sich hell blaue Schmelztropfen, die aber, der Lumineszenzuntersuchung zufolge, stark titansäurehaltig sind und bei bläulicher Fluoreszenz stark weißlich nachleuchten.

Der Al_2O_3/TiO_2-Phosphor lieferte im Kathodenstrahlofen schwach bläuliche, oft leicht rötliche Schmelzproben; im Knallgasgebläse erhält man bei oxydierender Flamme graugelbe, bei neutraler Flamme weißliche und bei reduzierender Flamme, je nach der Wasserstoffzufuhr, hellblaue bis dunkelblaue Schmelztropfen. Alle diese Proben zeigten unter Kathodenstrahlen die Emission des Al_2O_3/TiO_2-Phosphors. Außerdem ist im Spektroskop — wenn auch in geringerer Intensität — die Titansesquioxyd-Fluoreszenzbande sichtbar, namentlich bei dunkelfarbigen Proben. — In der Knallgasflamme werden also beim Schmelzen titanhaltiger Aluminiumoxyd-Mischungen nur phosphoreszierende Schmelzprodukte erhalten; rein fluoreszenzfähige — titansäurefreie — Schmelzproben lassen sich auf diesem Wege nicht erzielen. Eine Feststellung, die für die Synthese des Saphirs nach dem Verneuil'schen Verfahren von Bedeutung ist.

Anschließend wurden in Bezug auf Schmelzfarbe und Lumineszenz die von Verneuil angegebenen, die Färbungsgrundlage der blauen Saphire bildenden Gemische (Al_2O_3 + 0,5% TiO_2 + 1,5% Fe_3O_4) untersucht, da es wichtig erschien, die Entstehung der Blaufärbung und namentlich die Rolle des Eisenoxyduloxyd-Zusatzes aufzuklären. Hierzu war erforderlich, einmal den Schmelzvorgang in getrennte Schmelzproben des Aluminiumoxyds mit den Einzelbestandteilen zu zerlegen (Al_2O_3 + 1,5% Fe_3O_4; Al_2O_3 + 0,5% TiO_2) und andererseits die Gesamtmischung einzuschmelzen. Da zwecks Gewinnung eindeutiger Ergebnisse diese drei Versuche nebeneinander unter gleichen Bedingungen ausgeführt werden mußten, kam hierfür nur der Kathodenstrahlofen in Frage. Das Knallgasgebläse kann für derartige Versuche kaum benutzt werden, weil es bei diesem unmöglich ist, dieselbe Flammenform, dieselbe Wasserstoff- und Sauerstoffzufuhr eines z. B. vorangegangenen Versuches genau wieder einzuregulieren. Besonders ist das Auftreffen der Flamme auf die zu schmelzenden Stäbchen bei jedem Versuch verschieden.

Das Gemisch Al_2O_3 + 1,5% Fe_3O_4 schmolz zu einer weißgrauen Masse zusammen, die unter Kathodenstrahlen schwach weißlich

fluoreszierte. Das Präparat Al_2O_3 + 0,5% TiO_2 führte zu schwach bläulichen Schmelzproben. Die Gesamtmischungen (Al_2O_3 + 0,5% TiO_2 + 1,5% Fe_3O_4) ergaben schön himmelblaue Schmelzproben mit rötlichem Schein. Die Lumineszenz stimmt hier — wie bei dem vorbeschriebenen Präparat — mit der des Al_2O_3/TiO_2-Phosphors überein. Daneben ist an den blaugefärbten Schmelzproben die Sesquioxydbande in merklicher Intensität sichtbar. Beide Präparate leuchten nach (Al_2O_3/TiO_2).

Die Resultate der verschiedenen Versuche lassen sich dahin zusammenfassen, daß bei möglichst isomorpher Einlagerung von Titan in Aluminiumoxyd auch ohne Eisenzusatz blau gefärbte Produkte erzielt werden können, die nicht nachleuchten. Das Eisenoxyduloxyd spielt offenbar nur die Rolle eines Reduktionsmittels und erleichtert den Übergang der zugefügten Titanoxde in die Sesquioxydstufe. — Mit dieser Erklärung würden verschiedene bei dem Herstellungsverfahren synthetischer Saphire umstrittene Punkte eine Lösung finden. Während Verneuil einen Eisenzusatz darum für notwendig erachtet hatte, weil alle Natursaphire etwa 1% Eisen enthielten und andererseits beim Kunstsaphir ohne diesen Zusatz Blaufärbung tatsächlich nicht zu erzielen war, blieb es hierbei unerklärlich, warum das Eisen nur als Oxyduloxyd und nicht als Sesquioxyd — der Form, in der es offenbar im Natursaphir enthalten ist — zugesetzt werden durfte. Ein zweiter Punkt wäre folgender: Nachdem man gelernt hatte, daß zum Hervorrufen der Blaufärbung eine reduzierend wirkende Knallgasflamme nötig ist, konnte der Eisenzusatz erheblich verringert werden; heutzutage sollen überhaupt nur noch Spuren davon zugesetzt werden, die schon mehr katalytisch den Übergang der Titanoxyde in die Sesquioxydstufe beeinflussen. Auch läßt sich in den blauen Kunstsaphiren ein Eisengehalt überhaupt nicht nachweisen, selbst in Steinen älteren Datums (32), denen noch 1,5% Eisenoxyduloxyd vor dem Schmelzen zugegeben wurde. Das Eisen muß sich daher bei der Synthese verflüchtigt haben, was wohl mit der Verwendung kohlenoxydhaltiger Schmelzflammen zu erklären sein wird, in denen Eisenoxyd bezw. Eisen ja leicht flüchtig ist. Auch ein Verdampfen des Eisens aus der flüssigen Schmelze könnte angenommen werden, da das Oxyduloxyd bei dem Schmelzpunkt des Aluminiumoxyds (2050°) bereits merklichen Dampfdruck besitzt. Jedenfalls deutet auch dies darauf hin, daß das Eisen nicht an der Blaufärbung beteiligt sein kann, die also lediglich durch die zugesetzten Titanoxyde hervorgerufen wird.

Beim synthetischen Saphir war schließlich noch auf die Frage des Einbaues der farbgebenden Titanoxyde in das Gitter des Aluminiumoxyds einzugehen. Angesichts der an unseren Schmelzproben gewonnenen Ergebnisse war vorauszusetzen, daß das Titan im Kunstsaphir nur in dreiwertiger Form als isomorphes Sesquioxyd oder in vierwertiger Form als dilut verteilte Titansäure eingelagert sein kann. Da diese Wertigkeitsstufen des Titans im Aluminiumoxyd an dem Auftreten des Al_2O_3/Ti_2O_3-Fluorophors und des Al_2O_3/TiO_2-Phosphors leicht erkennbar sind, untersuchten wir die Kathodofluoreszenz einer technischen Saphir-Schmelzbirne (I. G. Farb. Ind.) in spektraler Zerlegung. Die Emission wies eine breite, von 400 $\mu\mu$ bis 600 $\mu\mu$ sich erstreckende phosphoreszenzfähige Bande auf, die mit der des Al_2O_3/TiO_2-Phosphors identisch ist. Daneben ließ sich von 620 $\mu\mu$ bis 670 $\mu\mu$ ein schmaler — nicht nachleuchtender — Streifen erkennen, der der Al_2O_3/Ti_2O_3-Fluoreszenzbande entspricht, also durch isomorph eingelagertes Titansesquioxyd hervorgerufen sein muß. Die Intensität dieser Sesquioxydbande nahm von der Endfläche der Birne zum Fuß hin merklich zu, die Lumineszenzfarbe änderte sich demgemäß gegen den Fuß hin von bläulich-weißen nach mehr rötlich-weißen Farbtönen. Diese Erscheinung wird — auch hier — mit der verschiedenen Erhitzungszeit der einzelnen Schichten der Birne zu erklären sein, denn bei der Synthese bleibt der bereits fertiggestellte Teil der Birne in lebhafter Glut (etwa 1200°), solange auf der oberen Fläche noch neue Schichten aufgeschmolzen werden. Es können sich daher, je nach der Erhitzungsdauer, die durch die Einlagerung der Titansäure bedingten Gitterstörungen in verschiedenem Maße durch Umwandlung in das mit Aluminiumoxyd isomorphe Titansesquioxyd ausgleichen. Diese Erscheinung ist offensichtlich eine Bestätigung der Entstehung natürlicher Edelkorunde, namentlich aber des Naturrubins und vielleicht auch des Natursaphirs (s. unten).

Der synthetische Saphir enthält, wie auch die Lumineszenzverhältnisse nahelegen, neben Titansäure Titansesquioxyd und ist daher weder rein dilut, noch rein isomorph gefärbt. In Bezug auf die Färbung nimmt der synthetische Saphir etwa die Stellung des Kunstrubins ein, nur werden beim Saphir die Verhältnisse durch die Unbeständigkeit (Oxydierbarkeit) seines blauen „Farbstoffes" und die verschiedenen Lumineszenzfarben des Al_2O_3/Ti_2O_3-Fluorophors und des Al_2O_3/TiO_2-Phosphors kompliziert. Wie bereits mitgeteilt, lassen sich aus Gemischen dieser letzteren Präparate die verschiedensten Fluoreszenzfarbtöne aufbauen, sodaß der Kunstsaphir alle möglichen

Lumineszenzfarben mit längerem oder kürzerem Nachleuchten aufweisen kann — im Gegensatz zum synthetischen Rubin, wo die Beständigkeit des Chromoxyds die Färbungs- und Lumineszenzverhältnisse recht einfach gestaltet.

Bei vielen natürlichen Saphiren würde das Fehlen eines Nachleuchtens für isomorphe Einlagerung der farbgebenden Oxyde sprechen. Als mit Al_2O_3 isomorphe Sesquioxyde kämen hauptsächlich wieder Titan- und Eisensesquioxyd in Frage. Wir untersuchten deshalb die Emission eines tintenblauen Saphirs (Ceylon) unter Kathodenstrahlen. Die spektrale Zerlegung des dunkelroten Fluoreszenzlichtes (Nachleuchten fehlte) ergab ein kontinuierliches — nicht wie beim Rubin linienhaftes — Emissionsspektrum mit einer Ausdehnung von 570 $\mu\mu$ bis 690 $\mu\mu$. Diese Bande wies zwei scharf getrennte Maxima auf, bei etwa 645 $\mu\mu$ und 610 $\mu\mu$, welche der Lage der Maxima des Al_2O_3/Ti_2O_3-Fluorophors bezw. des Al_2O_3/Fe_2O_3-Fluorophors genau entsprachen. Ein grünblauer, weißfleckiger Saphir (Australien) zeigte an den farblosen Stellen scharf umgrenzt die Emission des Al_2O_3/Fe_2O_3-Fluorophors. Ein Nachleuchten war auch an diesem Stein nicht zu beobachten. Dieses lebhaften Fluoreszenzlichtes zufolge ließ sich die spektrale Lage der ebenfalls rötlichen Lumineszenz (ohne Nachleuchten) an den grünblauen Partien des Steins nicht einwandfrei festlegen.

Auch andere Gründe — namentlich die Präparationsbedingungen unserer Aluminiumoxydfluorophore — würden beim blauen Natursaphir auf isomorphe Einlagerung der farbgebenden Substanzen hindeuten. Denn, wie festgestellt wurde, werden sogar geringe Mengen mit α-Aluminiumoxyd nicht-isomorpher Vanadin- und Titanoxyde zwangsweise in Korundstruktur als Sesquioxyde in das Aluminiumoxydgitter eingelagert, obwohl deren Bildungsbedingungen nicht im entferntesten eingehalten sind. Auch z. B. die Darstellung des fluoreszenzfähigen Al_2O_3/Ti_2O_3-Mischkristalls aus Titantetrachloriddampf und glühendem Aluminiumoxyd beweist die nahe kristallochemische Verwandtschaft des Titans zum Aluminium, da dieser Vorgang schon bei 1000° vor sich geht, während der Einbau des Chroms in das Aluminiumoxyd erst bei Temperaturen über 1250° beginnt. Es wäre also durchaus möglich, daß bei dem langdauernden Kristallisationsprozeß des Natursaphirs etwa vorhandenes Eisen und namentlich Titan restlos als Sesquioxyde eingelagert worden sind; so vielleicht besonders das Titan bei lebhaft „weinrot" lumineszierenden, nachleuchtfreien Natursaphiren (Ceylonsaphir usw.), wobei eine redu-

zierende Umgebung die Bildung des Titansesquioxydes begünstigt haben kann, wie es das Vorkommen des Saphirs in Gesteinen vulkanischen Ursprungs nahelegt.

Zu bemerken wäre noch, daß das Auftreten des grünlichen Farbtones an fast allen blauen Natursaphiren (33) unserer Färbungsdeutung nicht widerspricht, da — wie wir feststellten — Eisensesquioxyd in isomorpher Einlagerung den Korund gelb anfärbt und so Grünfärbung (= gelb + blau) hervorrufen müßte. Auch das Verschwinden der Blaufärbung des Natursaphirs beim Glühen an der Luft steht unserem Erklärungsversuch nicht entgegen. Entsprechend seinem Titansesquioxydgehalt wird der Natursaphir beim Erhitzen an der Luft seine blaue Farbe verlieren, da bei Gelbglut das Ti_2O_3 irreversibel zu Titansäure (TiO_2) oxydiert wird — die Farbe des Rubins kann dagegen, infolge der Beständigkeit des Chromoxyds, durch Glühen nicht beseitigt werden. Enthält der Saphir neben dem Titansesquioxyd noch viel Eisensesquioxyd, so wird beim Erhitzen z u e r s t das Titansesquioxyd zerstört und eine gelbe — durch das Eisensesquioxyd verursachte — Färbung wird zunächst zurückbleiben. Wird das Erhitzen dann bei Temperaturen über 1300° fortgesetzt, so verschwindet auch die Gelbfärbung infolge Zerfalls des Eisensesquioxyds in das Oxyduloxyd (Magnetit), das den Korund ja nur schwach grau anzufärben vermag. Nach dem Erkalten wird also ein farbloser Stein zurückbleiben. — Bei manchen Natursaphiren könnte man auch eine Entfärbung durch intramolekularen Sauerstoffaustausch zwischen dem Titansesquioxyd und dem Eisensesquioxyd nach der Formel:

$$Ti_2O_3 + 3\ Fe_2O_3 = 2\ TiO_2 + 2\ Fe_3O_4$$

annehmen.

Zusammenfassend ließe sich über die Färbungen und Lumineszenzerscheinungen natürlicher wie synthetischer Edelsteine vom Korundtypus folgendes sagen:

Fast alle **natürlichen** Steine sind isomorph gefärbt, dilute Färbung tritt offenbar nur vereinzelt auf. Als Metalle, die die isomorphe Färbung verursachen, kommen Titan, Chrom und Eisen in Frage, in zweiter Linie Vanadin. Nun ist beim Aluminiumoxyd der isomorphe Einbau von Sesquioxyden stets mit der Ausbildung von charakteristischen Lumineszenzerscheinungen verknüpft, wobei die Emissionen ausnahmslos im roten bzw. im rotgelben Teil des Spektrums liegen

Gleichzeitig ist der isomorphe Einbau des aktivierenden bzw. färbenden Fremdoxyds durch das Fehlen der Kathodophosphoreszenz gekennzeichnet. So kommt es, daß die natürlichen Edelkorunde fast alle rot bis rotgelb ohne Nachleuchten fluoreszieren.

Synthetische Korundedelsteine sind hauptsächlich dilut gefärbt, mit Ausnahme des synthetischen alexandritartigen Saphirs. Beim synthetischen Rubin und beim synthetischen blauen Saphir könnte man eine Zwischenstufe von diluter und isomorpher Farbgebung annehmen. Die synthetischen Edelkorunde zeigen — wenn sie Lumineszenzerscheinungen aufweisen — Nachleuchten bei Kathodenstrahlerregung, was auf die Titanverunreinigung der zur Synthese benötigten Ausgangsstoffe, wie auf mangelhaft isomorphen Einbau (beim Kunstrubin) zurückzuführen ist.

C. Zusammenfassung.

Unter Zugrundelegung früherer von T i e d e und P i w o n k a gefundener Ergebnisse wurden in vorliegender Arbeit die im Korundgitter kristallisierbaren Sesquioxyde von T i t a n, V a n a d i n, C h r o m, E i s e n, G a l l i u m und R h o d i u m in α-Aluminiumoxyd (Korund) nach phosphoreszenzchemischen Gesichtspunkten so eingelagert, daß in den Reaktionsprodukten M i s c h k r i s t a l l s y s t e m e mit isomorphem Einbau der aktivierenden Substanz vorlagen. Grundlegend wichtig war die Feststellung, daß außer dem in dieser Hinsicht schon bekannten Verhalten des mit Chrom aktivierten Aluminiumoxyds auch die übrigen mit α-Al_2O_3 isomorphen Sesquioxyde bei isomorpher Einlagerung in Aluminiumoxyd nur f l u o r e s z e n z f ä h i g e Systeme ergaben; für ein derart aktiviertes System wird die Bezeichnung „Fluorophor" vorgeschlagen. Den Fluorophoren fehlen außer dem Nachleuchten („Phosphoreszenz") auch die sonst an sämtlichen Phosphoren zu beobachtenden „Temperaturlagen" (die Fluorophore sind „durchgehend" erregbar). Es gelang ferner, Titan in einer zweiten — nichtisomorphen — Form als Titansäure (TiO_2) in Aluminiumoxyd einzulagern, wobei nun ein P h o s p h o r entstand, der (unter Kathodenstrahlen) langanhaltendes Nachleuchten und „Temperaturlagen" aufweist. Die physikalischen Daten der neuen Fluorophore und des Aluminiumoxyd-Titan-Phosphors werden bestimmt. Bei den Aluminiumoxydfluorophoren wird ein Zusammenhang von

spektraler Ausdehnung der Emissionsbanden und den Gitterdeformationen — die die Sesquioxyde der Korundreihe im Al_2O_3-Gitter hervorrufen — gefunden. Die linienhafte Emissionsform des mit Chrom isomorph aktivierten Aluminiumoxyds („Rubin") konnte bei den übrigen Fluorophoren n i c h t beobachtet werden; letztere besitzen sämtlich kontinuierliche — auffällig symmetrisch gebaute — Emissionsbanden (siehe Fig. 1).

Unsere phosphoreszenzchemischen und kristallochemischen Resultate setzten wir dann zu den natürlichen wie auch synthetischen Edelsteinen der Korundreihe in Beziehung, wobei die Feststellung — daß bei isomorph aktivierten lumineszenzfähigen Systemen reine Fluoreszenz, bei nichtisomorph aktivierten Systemen auch Phosphoreszenz auftritt — sinngemäß auf die isomorphe und dilute Mineralfärbung übertragen wird. Die kleinkristallinen, pulverförmigen Fluorophore wurden zunächst — einmal nach Art der V e r n e u i l'schen Synthese mittels der Knallgasflamme und außerdem in dem T i e d e schen Kathodenstrahlofen — zu größeren Kristallen zusammengeschmolzen. Der Kathodenstrahlofen wird durch Benutzung einer magnetischen Konzentrierspule verbessert. Unsere in den Zusätzen chemisch wohldefinierten Schmelzproben wurden dann hinsichtlich der Lumineszenz und der Eigenfärbung mit den natürlichen und künstlichen Edelsteinen vom Korundtypus verglichen. — Die Färbung des Rubins wird auf Chromgehalt zurückgeführt; das Fehlen des Nachleuchtens beim Naturrubin spricht für ideale Mischkristallbildung. Der Kunstrubin enthält neben isomorph verteiltem (rot färbendem) Cr_2O_3 noch dilut verteiltes (grün färbendes) Chromoxyd. Letzteres macht aber offenbar einen Teil der (durch die isomorphe Einlagerung eingetretenen) Rotfärbung durch Weißkompensation unwirksam. Hierdurch würde für den hohen Chromoxydzusatz des synthetischen Rubins eine Erklärung gefunden sein. — Eisen in isomorpher Einlagerung färbt den Korund gelb. — Rhodiumsesquioxydhaltige Schmelzflüsse, die sich der Farbe nach mit irgendwelchen Edelsteinen in Beziehung setzen ließen, konnten nicht gewonnen werden. — Der interessante „alexandritartige" Saphir stimmt mit dem durch Vanadiumsesquioxyd isomorph gefärbten Mischkristall überein. Fünfwertiges Vanadium lieferte mit Aluminiumoxyd gelbe, vierwertiges blaue Schmelztropfen. — Rein isomorph (blau-) gefärbte — nachleuchtfreie — Aluminiumoxyd-Titansesquioxyd-Mischkristalle ließen sich nur im Kathodenstrahlofen herstellen; hierbei ist der sonst zum Hervorrufen einer Blaufärbung im Aluminiumoxyd außer dem Titan noch nötige

Zusatz von Eisenoxyden also entbehrlich. Der Eisenzusatz ist offenbar beim synthetischen Saphir für die Blaufärbung n i c h t mitverantwortlich zu machen, sondern spielt anscheinend nur die Rolle eines Reduktionsmittels, das den Übergang der zugefügten Titanoxyde in die Sesquioxydstufe erleichtern soll. Der künstliche Saphir enthält, wie auch die Lumineszenzverhältnisse nahelegen, neben Titansesquioxyd Titansäure und ist weder rein isomorph, noch rein dilut gefärbt. Bei vielen natürlichen blauen Saphiren deutet das Fehlen des Nachleuchtens auf isomorphe Färbung.

1. Lenard und Klatt; Wied. Ann. **38,** 90 (1889); Ann. d. Phys. (4) **15,** 225, 425, 633 ff. (1904); ferner:
Handbuch der Experimentalphysik (W. Wien u. F. Harms) Bd. 23 I u. II (1928).
2. Tiede und Schleede; Ber. **53,** 1721 (1920)
3. Tiede und Piwonka; Ber. **64,** 2252 (1931).
Piwonka; Diss. Berlin 1932.
vgl.
die Studie von Saburo Izawa: C. **1933,** I 3682.
4. Deutschbein; Ann. d. Phys. (5) **14,** 751 (1932); Zeitschr. Phys. **77,** 489 (1932).
5. R. Klemm; Fortschr. Min. Krist. Petrogr. **12, 47** (1927).
6. V. M. Goldschmidt; Geochem. Verteilungsgesetze Bd. V u. VII (Oslo, 1925/26).
7. Rankin und Merwin; Journ. Amer. chem. Soc. **38,** 570 (1916); Zeitschr. anorg. Chem. **96,** 293 (1916).
8. Lecoq de Boisbaudran; C. r. **104,** 333. 1584 (1887); **105,** 1228 (1887).
9. Pochettino; Zeitschr. f. Kristallogr. **43,** 412 (1907).
10. Friedel und Guerin; C. r. 82, 509, 972 (1876) Ann. chim. phys. **1876** II, 38; vgl. Groth, Chem. Kristallogr. **I,** 103 (1906).
11. Hilpert und Beyer; Ber. **44,** 1608 (1911).
12. Tiede und Weiß; Ber. **65,** 364 (1932).
13. Sosman und Hostetter; Journ. Amer. chem. Soc. **38,** 807, 1188 (1916).
14. Geilmann, Klemm und Meisel; Naturwiss. **20,** 639 (1932).
15. Mittasch und Keunecke, Brill; Zeitschr. Elektrochem. **38,** 666—673 (1932).
16. Warth; Chem. News **84,** 305 (1901).
17. v. Wartenberg und Reusch; Zeitschr. anorg. Chem. **207, 1** (1932).
18. v. Wartenberg und Prophet; Zeitschr. Elektrochem. **38, 849** (1932).
19. Deutschbein; Ann. d. Phys. (5) **14,** 752 (1932).
20. Pauling und Hendricks; Journ. Amer. chem. Soc. **47, 781** (1925).
21. siehe Nr. 2 des Literaturverz.
22. siehe Nr. 5 des Literaturverz.
23. Tiede; Ber. **46,** 2229 (1913);
ferner:
Tiede und Birnbräuer; Zeitschr. anorg. Chem. **87,** 129 (1914).
24. Ruska und Knoll; Zeitschr. techn. Phys. **12,** 389 (1931).
25. Wild und R. Klemm; C. Mineralog. (A) **1926,** 30.
siehe auch: **1925,** 273.
26. Brauns; Fortschr. Min. Krist. Petrogr. **1,** 129 (1911).
27. vgl. Nr. 26 des Literaturverz.; ferner:
Michel: „Die künstlichen Edelsteine" (Verlag Diebener, Leipzig 1926) S. 249 Fußnote.
28. Brauns-Seligmann; C. Mineralog. (A) **1909,** 675; **1926,** 233.
29. Bauer; „Edelsteinkunde" 3. Aufl. (Verlag Tauchnitz, Leipzig 1932) S. 194.
30. Michel; (siehe Nr. 27 des Literaturverz.) S. 72.
Bauer; (siehe Nr. 29 des Literaturverz.) S. 195.
31. Verneuil; C. r. **150,** 185 (1910); **151,** 1063 (1910).
32. Moses; Amer. Journ. of Science **30,** 271 (1910).
33. z. B. Hintze, „Handbuch d. Mineralogie" **I,** 2 S. 1741 (1915).

Vorliegende Untersuchung wurde im Privatlaboratorium des Herrn Prof. Dr. E. Tiede im Chemischen Institut der Universität Berlin von Dezember 1931 bis Januar 1933 ausgeführt.

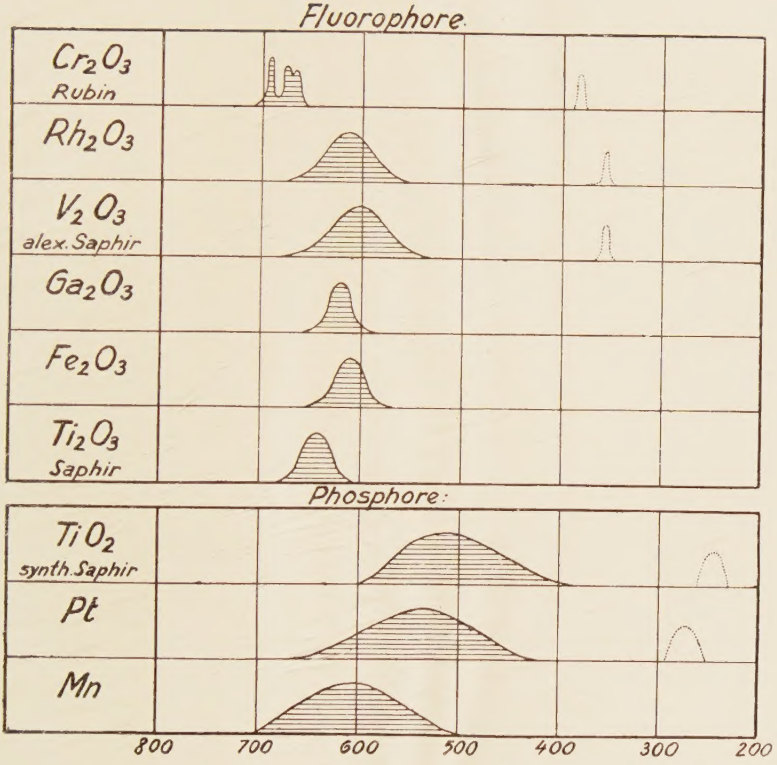
Herrn Prof. Dr. Tiede bin ich für die Anregung zu dieser Experimentalarbeit sowie für die dauernde freundliche Unterstützung im Verlauf derselben zu bleibendem Dank verpflichtet.

Lebenslauf.

Ich, Heinz Lüders, wurde als Sohn des Kaufmanns Richard Lüders und seiner Ehefrau Hedwig, geb. Glasneck, am 14. Juni 1909 zu Berlin-Schöneberg geboren. Ich bin evangelischer Konfession.

Ich besuchte die Realgymnasialabteilung der „Kirschner-Schule" zu Berlin NW, die ich im März 1927 mit dem Zeugnis der Reife verließ. Im Sommersemester 1927 ließ ich mich an der Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin immatrikulieren, um mich dem Studium der Chemie zu widmen. Im Juni 1929 bestand ich den ersten Teil, im Juli 1930 den zweiten Teil des Verbandsexamens.

Meine praktische Ausbildung erhielt ich im Chemischen Institut der Universität. Daselbst fertigte ich unter Leitung von Herrn Prof. Dr. E. Tiede seit dem Wintersemester 1930/31 meine Doktorarbeit an. Für die mir gegebenen Anregungen und für die mir erteilten Ratschläge bin ich Herrn Prof. Dr. Tiede zu stetem Dank verpflichtet.



Lumineszenzbanden des α–Aluminiumoxyds.
(Korund).

Fig. 1